

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 28 日 (28.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/067884 A1

- (51) 国際特許分類: A61K 7/48, 7/00, (74) 代理人: 高野 俊彦 (TAKANO, Toshihiko); 〒1620834 東京都新宿区北町 3-2-8 02 高野国際特許事務所 内 Tokyo (JP).
C08L 75/04, C08G 18/66
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000332
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 14 日 (14.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-006285 2004 年 1 月 14 日 (14.01.2004) JP
特願2004-245079 2004 年 8 月 25 日 (25.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1048010 東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大村 孝之 (OMURA, Takayuki) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 渡邊 裕子 (WATANABE, Hiroko) [JP/JP]; 〒2248558 神奈川県横浜市都筑区早渕 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SKIN PREPARATIONS FOR EXTERNAL USE FOR WRINKLE DIMINUTION

(54) 発明の名称: しわ改善用皮膚外用剤

(57) Abstract: A skin preparation for external use for wrinkle diminution which is excellent in wrinkle-diminishing effect, applicability, and use feeling. The skin preparation for external use for wrinkle diminution comprises an aqueous polymer dispersion comprising water-insoluble film-forming polymers dispersed in water, and is characterized in that the film-forming polymers comprise as major components a polyurethane having a shrinkage on film formation of 20% or lower and an acrylic polymer having a shrinkage on film formation of 20% or lower. Also provided is a skin preparation for external use for wrinkle diminution characterized by comprising: film-forming polymers which have a shrinkage on film formation of 20% or lower and comprise as major components (a) a nonemulsifiable crosslinking type silicone and (b) a polyurethane having a shrinkage on film formation of 20% or lower; (c) a liquid oily matter; and (d) water.

(57) 要約: しわ改善効果、使用性、使用感に優れたしわ改善用の皮膚外用剤を提供すること。 水に不溶性の皮膜形成性のポリマーが水に分散されたポリマー水分散物を含有する皮膚外用剤であって、前記皮膜形成性ポリマーの主成分が、成膜収縮率が 20% 以下のポリウレタン及び成膜収縮率が 20% 以下のアクリル系ポリマーであることを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤。 また、(a) 非乳化性架橋型シリコンと、(b) 成膜収縮率が 20% 以下のポリウレタンを主成分として含む成膜収縮率が 20% 以下の皮膜形成性ポリマー、(c) 液状油分、(d) 水を含むことを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤。

WO 2005/067884 A1

明 細 書

しわ改善用皮膚外用剤

技術分野

- [0001] 本発明はしわ改善用の皮膚外用剤に関する。さらに詳しくは、前記皮膚外用剤を皮膚に塗布したときに、乾燥する過程で形成される皮膜によってしわを改善するしわ改善用の皮膚外用剤に関する。

背景技術

- [0002] 従来、皮膚のしわを改善することを目的として皮膚外用剤に皮膜剤を用いることが行われている。皮膜剤の利用は皮膜形成の際の乾燥過程で皮膜が収縮する性質を活用したもので、その成膜収縮力により、皮膚の小じわを引っ張り上げて、はり感をアップさせ、一時的に小じわを除去するという考えに基づくものであった。そのため、皮膜剤としては、収縮力が強い、硬い皮膜を形成するものが用いられていた。
- [0003] このような収縮力が強いポリマーを用いたしわ改善剤に配合する皮膜剤としては、例えば、ポリウレタン(特許文献1参照)が知られており、また、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリビニルアルコール、アクリル系水溶性樹脂、セルロース系水溶性樹脂、澱粉及びその誘導体、ゼラチン、アルギン酸ナトリウム等の皮膜形成性ポリマーが強い収縮力の皮膜を形成して、しわを改善することを課題として研究がなされている(例えば、特許文献2参照)。
- [0004] しかしながら、収縮する力の強い皮膜剤を用いた場合は皮膜剤の収縮により、皮膚への密着力が弱くなる、皮膚の弾性についてゆけずに剥離し易くなる、また皮膜が硬いために使用中に違和感がある、短時間で皮膜が破断してしまう、皮膜にテカリが生じる等しわ改善効果が極めて低く、使用性、使用感も悪いという問題があった。

- [0005] 特許文献1:特表平11-504949号公報

特許文献2:特開平5-933号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的は、しわ改善効果、使用性、使用感に優れたしわ改善用の皮膚外用剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] [請求項1〜請求項12の発明]

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、収縮力の弱い皮膜を形成する、特定のポリマー、具体的にはポリウレタンとアクリル系ポリマーの水分散物を配合して皮膚外用剤を調製することにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明は、従来の収縮する皮膜を用いる考えに基づくものではなく、逆に収縮しない膜で「しわを膜で埋める」という発想に立ち、本発明をなすに至ったものである。すなわち、ポリウレタンとアクリル系ポリマーを用いることにより、本発明のしわ改善用皮膚外用剤の塗布によって皮膚上で形成された皮膜が、従来のように収縮せず、また硬くならず、従来とは異なる作用機序により、従来より優れた機能の新規なしわ改善用皮膚外用剤が得られたものである。

[0009] すなわち、本発明は、水に不溶性の皮膜形成性のポリマーが水に分散されたポリマー水分散物を含有する皮膚外用剤であって、前記皮膜形成性ポリマーの主成分が、成膜収縮率が20%以下のポリウレタン及び成膜収縮率が20%以下のアクリル系ポリマーであることを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤である。

[0010] 前記皮膜形成性ポリマーとは、ポリマーの水分散物を皮膚や基材に塗布し、乾燥させたときに皮膚や基材上に成膜を形成するポリマーである。

[0011] 前記ポリウレタンは、イソシアネート化合物と、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとを含むジオール化合物とを反応させて得られるポリウレタンであることが好ましく、前記イソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネートを含むことが好ましい。

[0012] さらに、前記好ましいポリウレタンにおいて、ポリエーテルジオールはポリテトラメチレングリコールであり、ポリカーボネートジオールはポリヘキサメチレンカーボネートジオールであり、カルボキシル基含有アルキレンジオールはジメチロールプロピオン酸及び／又はジメチロールブタン酸であることが好ましい。

- [0013] 前記アクリル系ポリマーは、アクリル酸エチルを主成分とするモノマーの重合物であることが好ましい。
- [0014] さらに、アクリル系ポリマー水分散物中に、スルホン化ポリビニルアルコールを含有することが好ましい。
- [0015] また、本発明においては、前記ポリウレタンの皮膜強度が $300\sim 700\text{kg}/\text{cm}^2$ 、アクリル系ポリマーの皮膜強度が $0.1\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ であることが好ましい。
- [0016] また、ポリウレタンの皮膜伸度が $200\sim 500\%$ 、アクリル系ポリマーの皮膜伸度が $500\sim 2000\%$ であることが好ましい。
- [0017] また、前記ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が $10\sim 300\text{nm}$ 、アクリル系ポリマー水分散物中のアクリル系ポリマーの平均粒径が $100\sim 600\text{nm}$ であることが好ましい。
- [0018] 本発明においては、ポリウレタン水分散物中のポリウレタンが、平均粒径 $20\sim 60\text{nm}$ と平均粒径 $150\sim 200\text{nm}$ の混合物からなることが好ましい。
- [0019] 本発明のしわ改善用皮膚外用剤には、ポリウレタンを皮膚外用剤全量中 $1\sim 10$ 質量%及びアクリル系ポリマーを皮膚外用剤全量中 $1\sim 20$ 質量%含有することが好ましい。
- [0020] 本発明においては、さらに、鱗片状シリカを含有することができる。鱗片状シリカを含有させることにより、ポリマーが分散された水分散物より形成される皮膜が厚みを増し、しわ改善の効果を増強、強化し、長時間にわたって皮膚弾力や皮膚の動きに対応し得るしわ改善用の皮膚外用剤を得ることができる。
- [0021] 本発明における収縮力とは、ポリマーが分散された水分散物が皮膜を形成する際に、収縮する力であり、その力は成膜収縮率で評価する。成膜収縮率とは、ポリマーが分散された水分散物の薄層を乾燥させて皮膜を形成させたとき、その皮膜がもとの水分散物の薄層に対して収縮した収縮の度合いをいう。具体的には、固形換算分 1g となる量のポリマーが分散された水分散物を $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ のポリエチレン製モールド上に膜厚約 0.5mm となるように流し込み、所定温度(50°C)にて所定時間(室温3日間)乾燥させて得られるフィルムの縦横の長さを計測し、次式に従い算出されるものである。

[0022] 成膜収縮率(%) = [(縦測定値 × 横測定値) / 25] × 100

[0023] また、ポリマーの皮膜強度及び皮膜伸度は、ポリマーが分散された水分散物の薄層を乾燥させて得られる皮膜の強度及び伸度をいい、具体的には、固形換算分1gとなる量のポリマーが分散された水分散物を5cm × 5cmのポリエチレン製モールド上に膜厚約0.5mmとなるように流し込み、所定温度(50℃)にて所定時間(室温3日間)乾燥させて得られるフィルムを3号ダンベルにて型抜きし、オリエンティック株式会社製「引っ張り試験機RTM-250」のオートグラフを用い、温度20℃・クロスヘッドスピード300mm/min. の条件にて測定した値である。

[0024] [請求項13～請求項25の発明]

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、非乳化性の架橋型シリコーンと、収縮力の弱い皮膜を形成するポリウレタンを配合して皮膚外用剤を調製することにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0025] 本発明は、従来の粉末や収縮する皮膜を用いる考えに基づくものではなく、逆にしわの部位に応じて、形を自由自在に変形できるペースト状物と、収縮しない膜で「しわを膜で埋める」という発想に立ち、本発明をなすに至ったものである。すなわち、自由自在に変形できる非乳化性の架橋型シリコーンと、収縮しない皮膜剤としてポリウレタンを用いることにより、従来とは異なる作用機序により、従来より優れた機能の新規なしわ改善用皮膚外用剤が得られたものである。

[0026] すなわち、本発明は、(a)非乳化性架橋型シリコーンと、(b)成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを主成分として含む成膜収縮率が20%以下の皮膜形成性ポリマー、(c)液状油分、(d)水を含有することを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤である。

[0027] 前記皮膜形成性ポリマーとは、ポリマーの水分散物を皮膚や基材に塗布し、乾燥させたときに皮膚や基材上に成膜を形成するポリマーである。

[0028] 前記非乳化性架橋型シリコーンは、メチルヒドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー、部分長鎖アルキル化メチルヒドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー及びメチルヒドロジェンポリシロキサンとアルケンとの反応によるクロスポリマーからなる

群より選択される1種又は2種以上であることが好ましい。

[0029] 前記部分長鎖アルキル化メチルハイドロジェンポリシロキサンにおいては、その長鎖アルキルの炭素数は10〜14であることが好ましい。

[0030] また、非乳化性架橋型シリコーンは、液状油分で膨潤された膨潤物で配合されることが好ましい。

[0031] 前記ポリウレタンは、イソシアネート化合物と、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとを含むジオール化合物とを反応させて得られるポリウレタンであることが好ましく、前記イソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネートを含むことが好ましい。

[0032] さらに、前記好ましいポリウレタンにおいて、ポリエーテルジオールはポリテトラメチレングリコールであり、ポリカーボネートジオールはポリヘキサメチレンカーボネートジオールであり、カルボキシル基含有アルキレンジオールはジメチロールプロピオン酸及び／又はジメチロールブタン酸であることが好ましい。

[0033] また、本発明においては、前記ポリウレタンの皮膜強度が $300\sim 700\text{kg}/\text{cm}^2$ であることが好ましい。

[0034] また、ポリウレタンの皮膜伸度が200〜500%であることが好ましい。

[0035] 前記成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを主成分として含む成膜収縮率が20%以下の皮膜形成性ポリマーは、水分散物で配合されることが好ましい。

[0036] 前記ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が10〜300nmであることが好ましい。

[0037] また、前記ポリウレタン水分散物中のポリウレタンが、平均粒径20〜60nmと平均粒径150〜200nmの混合物からなることが好ましい。

[0038] 本発明のしわ改善用皮膚外用剤は、非乳化性架橋型シリコーンを皮膚外用剤全量中0.5〜5.0質量%及び成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを皮膚外用剤全量中0.1〜10.0質量%含有することが好ましい。

[0039] 本発明における収縮力とは、ポリマーが分散された水分散物が皮膜を形成する際に、収縮する力であり、その力は成膜収縮率で評価する。成膜収縮率とは、ポリマーが分散された水分散物の薄層を乾燥させて皮膜を形成させたとき、その皮膜がもとの

水分散物の薄層に対して収縮した収縮の度合いをいう。具体的には、固形換算分1gとなる量のポリマーが分散された水分散物を5cm×5cmのポリエチレン製モールド上に膜厚約0.5mmとなるように流し込み、所定温度(50℃)にて所定時間(室温3日間)乾燥させて得られるフィルムの縦横の長さを計測し、次式に従い算出されるものである。

[0040] 成膜収縮率(%) = [(縦測定値×横測定値) / 25] × 100

[0041] また、ポリマーの皮膜強度及び皮膜伸度は、ポリマーが分散された水分散物の薄層を乾燥させて得られる皮膜の強度及び伸度をいい、具体的には、固形換算分1gとなる量のポリマーが分散された水分散物を5cm×5cmのポリエチレン製モールド上に膜厚約0.5mmとなるように流し込み、所定温度(50℃)にて所定時間(室温3日間)乾燥させて得られるフィルムを3号ダンベルにて型抜きし、オリエンティック株式会社製「引っ張り試験機RTM-250」のオートグラフを用い、温度20℃・クロスヘッドスピード300mm/min. の条件にて測定した値である。

発明の効果

[0042] 本発明により得られるしわ改善用皮膚外用剤は、べたつかず、一方で、柔らかく、しなやかで、弾力性があり、柔軟であり、ひび割れしたり、剥離したりすることがなく、皮膚への密着性がよく、違和感がなく軽い感触で、長時間良好なつけ心地が保たれ、小じわをも確実に除去した状態を長時間持続させることができる(長時間しわ改善効果が持続する)従来にないしわ改善効果を有するものである。

[0043] さらに、鱗片状シリカを含有させることにより、その効果は増強、強化され、しわ改善効果が極めて優れたものとなる。特に、ポリマーが分散された水分散物より形成される皮膜に厚みを増し、しわ改善の効果を増強、強化し、長時間にわたって皮膚弾力や皮膚の動きに対応し得るしわ改善用の皮膚外用剤を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0044] [請求項1〜請求項12の発明]

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳述する。

[0045] 本発明しわ改善用皮膚外用剤には、水に不溶の皮膜形成性ポリマーが水に分散されたポリマー水分散物が含有され、前記皮膜形成性ポリマーは、成膜収縮率が20

%以下のポリウレタン及び成膜収縮率が20%以下のアクリル系ポリマーを主成分とする。なお、成膜収縮率は前記において定義される。

- [0046] 前記成膜収縮率が20%を越えるものはしわ改善効果が弱く、皮膚上で剥離し、「テカリ」が目立つようになり、使用性においても違和感がある等本発明の効果を発揮し得ない。成膜収縮率の好ましい範囲は10%以下である。成膜収縮率の下限は0の収縮しないものが好ましいが、5%で充分であり、实际的でもある。すなわち、本発明における成膜収縮率は0〜20%であり、その範囲内で上記好ましい上限及び下限の組み合わせの範囲、具体的には5〜20%、0〜10%、5〜10%等のものが用いられる。
- [0047] 本発明においては、前記のとおり、水に不溶のポリウレタンが水に分散されたポリウレタン水分散物が用いられ、該水分散物を皮膚や基材に塗布し、乾燥させたときに皮膚や基材上にポリウレタンの皮膜を形成する。
- [0048] 本発明において用いられるポリウレタンは、ウレタン結合を持つポリマーであり、ウレタン結合はイソシアネート基と水酸基等の活性水素を有する化合物との付加反応によって生成される。本発明におけるポリウレタンとしては、少なくとも、(A) イソシアネート基を2個含有するイソシアネート化合物と、(B) 水酸基を2個含有するジオール化合物とを反応させて常法により得られるものが好ましい。
- [0049] 前記イソシアネート化合物(A成分)としては、通常のポリウレタンの製造に使用されるものであれば特に限定はなく、例えば、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物等の有機ジイソシアネート化合物が好ましいものとして挙げられる。さらに好ましくは、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物である。イソシアネート化合物は、1種又は2種以上が任意に選択されて用いられる。
- [0050] 前記脂肪族ジイソシアネート化合物の例としては、例えば、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。
- [0051] 前記脂環式ジイソシアネート化合物としては、例えば、水素添加4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレ

ンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以下、「IPDI」という。)、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

[0052] 前記芳香族ジイソシアネート化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0053] 前記イソシアネート化合物(A成分)の具体的な化合物の中では、耐候性に優れ、かつ入手が容易である点で、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、IPDI、ノルボルナンジイソシアネート等が好ましい。特に、IPDIが好ましい。

[0054] 前記ジオール化合物(B成分)としては、通常のポリウレタンの製造に使用されるものであれば特に限定はなく、例えば、アルキレンジオール、カルボキシル基含有アルキレンジオール、脂環式ジオール、スピロジオール、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレレンジオール、ポリオレフィンジオール等が好ましい例として挙げられる。中でも、アルキレンジオール、カルボキシル基含有アルキレンジオール、脂環式ジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールがさらに好適に用いられる。ジオール化合物は、1種又は2種以上が任意に選択されて用いられる。

[0055] 前記アルキレンジオールの例としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサレンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール等が挙げられる。

[0056] 前記カルボキシル基含有アルキレンジオールとしては、ジメチロール、ジエタノール、ジプロパノール等のジアルキロール基を持った炭素数3-26、好ましくは3-12のカルボン酸が好適な例として挙げられる。具体的な例としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸(以下、「DMPA」という。)、ジメチロールブタン酸(以下、「DMBA」という。)が好適な例として挙げられ、両者を混合して用いてもよい。

[0057] 前記脂環式ジオールの例としては、例えば、1, 4-シクロヘキサンジメタノール(以下、「CHDM」という。)が、皮膜に適度な強度を与える点から好適な例として挙げられる。

[0058] 前記スピロジオールの例としては、例えば、スピログリコール等が好適な例として挙

げられる。

[0059] 前記ポリエステルジオールの例としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸の少なくとも1種と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール(以下、「PEG」という。)、ポリプロピレングリコール(以下、「PPG」という。)、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、スピログリコール等のジオールの少なくとも1種とを縮重合させて得られるものやラクトン酸の開環重合により得られるものが挙げられる。

[0060] 前記ポリエーテルジオールの例としては、前記ポリエステルジオールの合成に使用するジオール中に含まれるポリエーテルジオールが挙げられ、例えば、ジエチレングリコール、PEG等のポリオキシエチレンジオール、PPG等のポリオキシプロピレンジオール、ポリテトラメチレングリコール(以下、「PTMG」という。)等のポリオキシテトラメチレンジオール、ビスフェノールA等のフェノール類、ビスフェノールAにプロピレンオキサイド(以下、「PO」という。)またはエチレンオキサイド(以下、「EO」という。)の少なくとも一方を開環付加重合させたもの(共重合体の場合は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。)等が挙げられる。これらの中では、PEG、PPG、PTMGが好ましく、特にPTMGが軟らかい皮膜を形成する、皮膚への密着性が優れる等の点で好ましい。

[0061] 前記ポリカーボネートジオールの例としては、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール(以下、「PHMC」という。)が軟らかい皮膜を形成する、皮膚への密着性が優れる等の点から好適な例として挙げられる。

[0062] 本発明においては、ジオール化合物(B成分)として、ポリエーテルジオールと、ポリカーボネートジオールと、カルボキシル基含有アルキレンジオールとを混合して用いると優れた皮膜を形成するポリウレタンが得られる。

[0063] 本発明においては、ジオール化合物としてカルボキシル基含有アルキレンジオールを用いて反応し、分子中にカルボキシル基を含有するポリウレタンとすると、分子中

に組み込まれたカルボキシル基をトリエチルアミン、トリメチルアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエタノールアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の中和剤で中和することにより、安定なポリウレタン水分散物が得られる。

- [0064] 本発明においては、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとの混合において、前記ポリエーテルジオールとしてPTMG、ポリカーボネートジオールとしてPHMC、カルボキシル基含有アルキレンジオールとしてDMPA及び／又はDMBAを用いることが、さらに好ましい。
- [0065] 本発明においては、これらの好ましいジオール化合物を用いる場合、イソシアネート化合物としてIPDIを含むものを用いることが特に好ましく、イソシアネート化合物としてIPDIを含み、ジオール化合物としてPTMGと、PHMCと、DMPA及び／又はDMBAとを用いて合成されたポリウレタンを用いることにより、特に優れたしわ改善効果を発揮するしわ改善用皮膚外用剤が得られる。
- [0066] 前記イソシアネート化合物(A成分)、ジオール化合物(B成分)のモル比は、A成分／B成分＝2／0.8～2／1.8の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくはA成分／B成分＝2／1～2／1.8である。
- [0067] 本発明においては、ポリウレタンの構造中にアルキレンオキサイド(RO)から誘導される構造単位を有するポリウレタンを用いることが好ましく、これによりポリウレタン水分散物から得られる皮膜の伸度を適当なものにコントロールすることが容易になり、柔軟な皮膜をつくることができる。このポリウレタンを用いて皮膚外用剤を調製することにより、優れた効果を発揮する使用性にも優れた皮膚外用剤を得ることができる。
- [0068] ROから誘導される構造単位を有する化合物としては、例えば、ジエチレングリコール、PEG等のポリオキシエチレンジオール、PPG等のポリオキシプロピレンジオール、PTMG等のポリオキシテトラメチレンジオール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール(EO／POブロックコポリマー)、ビスフェノールA等のフェノール類、ビスフェノールAにPOまたはEOの少なくとも一方を開環付加重合させたもの(共重合体の場合は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。)等が挙げられ、好ましくはPEG、PPG、PTMG等が用いられる。
- [0069] なお、本発明においてROから誘導される構造単位を有する化合物は、前記(B)成

分中のポリエーテルジオール成分として用いられる。

- [0070] ポリウレタン水分散物は常法により製造されるが、例えば、有機溶媒中で反応して得られたイソシアネート基の残存したプレポリマーを、水酸化カリウムを含む水に高速攪拌下で分散させ、さらに鎖長延長反応を行なって、高分子量化させ、得られた水性液より前記有機溶媒を回収することによって得ることができる。
- [0071] 本発明において、前記ポリウレタン及びポリウレタン水分散物は、さらに以下のものが好ましい。すなわち、
- [0072] ポリウレタンの皮膜特性として、強度が $300\sim 700\text{kg}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $400\sim 600\text{kg}/\text{cm}^2$ である。強度が $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 未満であると、皮膚の動きに耐えられず、剥離を生じやすくなる傾向にある。また、 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ を越えると、皮膚上で違和感を感じるようになってくる。また、伸度が $200\sim 500\%$ 、より好ましくは $300\sim 500\%$ である。伸度が 200% 未満であると、皮膚上で成膜したときに、皮膚の動きに対応しにくい。また、 500% を越えるとしわ改善効果が充分得られなくなる。
- [0073] ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が $10\sim 300\text{nm}$ 、より好ましくは $20\sim 200\text{nm}$ である。平均粒径が 10nm 未満であると、小じわを改善する効果は充分あるが、これに比べて大じわを改善する効果が不足するようになる。また、平均粒径が 300nm を越えると、皮膚への密着性が悪く、剥離を生じやすくなる傾向にある。
- [0074] 本発明においては、粒径の異なる2種のポリウレタン水分散物を用いることが好ましい態様である。これにより、しわ改善効果が優れたものができるとともに、皮紋消し効果も得られるようになる。前記粒径の異なる2種のポリウレタンとしては、平均粒径 $20\sim 60\text{nm}$ と平均粒径 $150\sim 200\text{nm}$ のポリウレタンが好ましい。
- [0075] ポリウレタンの含有量は皮膚外用剤全量中 $0.1\sim 10$ 質量%であることが好ましい。含有量が 0.1 質量%未満であると本発明の効果が充分得られず、また、 10 質量%を越えると皮膚から剥離を生じやすくなる傾向にある。さらに好ましい含有量は皮膚外用剤全量中 $1\sim 8$ 質量%である。
- [0076] また、本発明においては、前記のとおり水に不溶のアクリル系ポリマーが水に分散されたアクリル系ポリマー水分散物が用いられ、該水分散物を皮膚や基材に塗布し、乾燥させたときに皮膚や基材上にアクリル系ポリマーの皮膜を形成する。該水分散

物としては、通常ポリマーエマルジョンとして知られているもの、例えばアクリル系モノマーを乳化重合して得られるポリマーエマルジョンを用いることが好ましい。前記アクリル系ポリマーはポリマーエマルジョンを皮膚や基材に塗布して、乾燥させたときに皮膚や基材上に皮膜を形成する、いわゆる皮膜形成性を有するものである。したがって、本発明において好ましくは、アクリル系ポリマーエマルジョンを水に分散、すなわち希釈させて配合されるが、アクリル系ポリマーエマルジョンそのものを水分散物として用いても構わない。

[0077] 本発明におけるアクリル系ポリマーとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル酸エステル系モノマーを含むモノマーの重合物が好ましい。前記アクリル酸エステル系モノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。アクリル酸エステル系モノマーは1種または2種以上が組合されて用いられる。

[0078] 本発明の前記アクリル系ポリマーを生成するモノマーとして、アクリル酸エステル系モノマー以外に他の疎水性モノマーを含むことができる。前記疎水性モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、アルキルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族モノ及びジビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアニ化ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート、パーフルオロオクチルメタクリレート、パーフルオロオクチルアクリレート等のフッ素系単量体、シリコンマクロモノマー等が挙げられる。

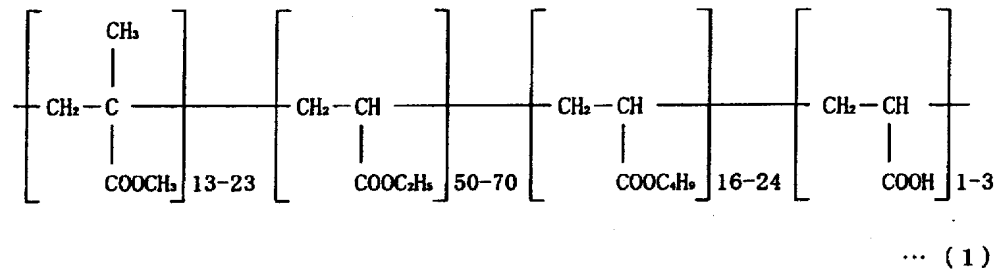
[0079] 本発明におけるアクリル系ポリマーは、さらに親水性モノマーを用いて共重合することが一般的である。これにより、安定なポリマーエマルジョン、すなわち安定なアクリル系ポリマー水分散物が得られる。

- [0080] 親水性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート等のヒドロキシ基含有エチレン性単量体；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタアクリルアミド、N-ダイアセトンアクリルアミド等のエチレン性アミド；アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N, N-トリメチルアミノエチルアクリレート、N, N, N-トリメチルアミノエチルメタクリレート等のエチレン性アミン又はその塩等が挙げられる。
- [0081] 親水性モノマーとして構造中にカルボキシル基を有するものは、アクリル系ポリマーエマルジョンを製造する際、その分子中に組み込まれたカルボキシル基を中和剤で中和することにより、アクリル系ポリマーの水への分散性を優れたものにすることができる。前記カルボキシル基に対する中和剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリメチルアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエタノールアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。
- [0082] 本発明に係るアクリル系ポリマーを生成するアクリル酸エステル系モノマーを含むモノマーは1種のみを使用しても、また2種以上を組合せて使用してもよいが、前記から選ばれる疎水性モノマーが70〜100モル%、親水性モノマーが0〜30モル%の組合せを用いるのが好ましく、さらに好ましくは、疎水性モノマーが85〜99モル%、親水性モノマーが1〜15モル%の組合せである。
- [0083] 前記本発明のアクリル系ポリマーとしては、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルからなるアクリル酸エステル系モノマーを主成分とするモノマーの重合物（ポリマー）が好ましい。さらに、アクリル酸エチル及び／又はメタクリル酸エチルを主成分とするモノマーの重合物が好ましく、特に、アクリル酸エチルを主成分とするモノマーの重合物が好ましい。

[0084] さらに、親水性モノマーを含む場合の該モノマーとしては、アクリル酸及び／又はメタクリル酸が好ましい。

[0085] 本発明における、好ましいアクリル系ポリマーの具体的な態様としては、下記式(1)

[0086] [化1-1]

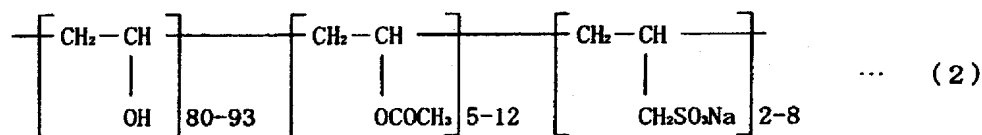


[0087] が挙げられる。

[0088] 本発明に用いられるアクリル系ポリマーエマルジョンには、緻密な造膜性を付与するために、乳化剤兼保護コロイド剤として、スルホン化ポリビニルアルコールを含有することが好ましい。特に、前記乳化重合時に好ましく含有されて重合が行われる。

[0089] 好ましく用いられるスルホン化ポリビニルアルコールとしては、下記式(2)

[0090] [化1-2]



[0091] が挙げられる。したがって、本発明のアクリル系ポリマー水分散物中には、好ましくはスルホン化ポリビニルアルコールが含有される。

[0092] また、前記アクリル系ポリマーエマルジョン製造に際して、乳化重合時には、分散安定化のため界面活性剤を添加することが好ましい。使用される界面活性剤には特に制限はなく、一般のアニオン系、カチオン系又は非イオン系界面活性剤が挙げられる。また、アニオン系と非イオン系の組合せ、カチオン系と非イオン系の組合せ等のように2種以上を併用してもよい。前記界面活性剤の中では非イオン系界面活性剤が好ましい。

[0093] 非イオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン(以下、「POE」という。)アルキルエーテル、POEアルキルフェニルエーテル、POE-ポリプロピレンオキサ-

ド(以下、「POP」という。)ブロックコポリマー等、アニオン系界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホネート、アルキルナフタレンスルホネート、ポリエチレンオキサイドアルキルエーテルサルフェート等が挙げられる。またカチオン系界面活性剤としては、脂肪族炭化水素基を有する第1級、第2級、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。好ましい非イオン系界面活性剤としては、POEアルキルエーテル、なかでもPOE炭素数12〜20のアルキルエーテル、特にPOEオレイルエーテルが好ましい。POEの付加モル数は30〜65モル、特に40〜60モルが好ましい。

[0094] 界面活性剤の添加量は、使用するモノマー100質量部に対し5質量部以下が好ましく、3質量部以下がさらに好ましい。5質量部を越えると皮膜物性が劣化するようになる。

[0095] 本発明において、前記アクリル系ポリマー、アクリル系ポリマー水分散物(アクリル系ポリマーエマルジョンまたはその水分散物等)は、さらに以下のものが好ましい。すなわち、

[0096] アクリル系ポリマーの皮膜特性として、強度が $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $10 \sim 70 \text{ kg/cm}^2$ である。強度が 0.1 kg/cm^2 未満であると、皮膚の動きに耐えられず、剥離を生じやすくなる傾向にある。また、 100 kg/cm^2 を越えると、皮膚上で違和感を感じるようになってくる。また、伸度が300〜2000%、より好ましくは500〜1000%である。伸度が300%未満であると、皮膚上で成膜したときに、皮膚の動きに対応しにくい。また、2000%を越えるとしわ改善効果が充分得られなくなる。また、アクリル系ポリマーのガラス転移点(T_g)が 0°C 以下であることが好ましい。

[0097] アクリル系ポリマー水分散物中のアクリル系ポリマーの平均粒径が100〜600nmである。平均粒径が100nm未満であると、小じわを改善する効果は充分あるが、これに比べて大じわを改善する効果が不足するようになる。また、平均粒径が600nmを越えると、皮膚への密着性が悪く、剥離を生じやすくなる傾向にある。

[0098] アクリル系ポリマーの含有量は皮膚外用剤全量中1〜20質量%であることが好ましい。含有量が1質量%未満であると本発明の効果が充分得られず、一方、20質量%を越えると皮膚外用剤の粘度が高くなり、製剤化及び皮膚への塗布がしづらくなって

くる。さらに好ましい含有量は皮膚外用剤全量中5〜15質量%である。

[0099] 本発明においては、前記本発明の皮膜形成性ポリマーを主成分とし、好ましくはこれらのポリマーからなるものであるが、全皮膜形成性ポリマーの成膜収縮率として20%以下であることを条件として、本発明の効果を損なわない範囲で、他の皮膜形成性ポリマーの配合を拒むものではない。

[0100] 本発明の皮膚外用剤には、さらに鱗片状シリカを配合することができ、この配合により前記したポリウレタンとアクリル系ポリマーよりなる皮膜のしわ改善効果を増強させることができる。具体的には、ポリマーが分散された水分散物より形成される皮膜に厚みを増し、しわ改善の効果を増強、強化し、長時間にわたって皮膚弾力や皮膚の動きに対応し得るしわ改善用の皮膚外用剤を得ることができる。

[0101] 鱗片状シリカは、自己造膜性を有し、常温においても強固な皮膜を形成しうる鱗片状のシリカ粒子である。鱗片状シリカは粒子形態が、薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向して複数枚重なって形成される葉状シリカ2次粒子から実質的になることを特徴とする積層構造の粒子形態を有している。本発明においては微小鱗片状シリカを使用することが好ましい。

[0102] 鱗片状シリカは、市販品を用いることができ、市販品の例としては、例えば、「サンラブリーLFS-C」(洞海化学社製)等が挙げられる。

[0103] 本発明における鱗片状シリカの好ましい含有量は、皮膚外用剤全量中0.1〜5.0質量%であり、より好ましくは、0.5〜3.0質量%である。含有量が0.1質量%未満では鱗片状シリカの添加効果を十分に発揮することができず、一方、5.0質量%を越えて配合すると、皮膚表面に白さが発現するようになり、視覚的に好ましくなくなる。

[0104] 本発明の皮膚外用剤には、本発明の効果を損なわない範囲で前記した成分の他に通常化粧品や医薬品等に用いられる他の成分を配合することができる。前記任意配合成分としては、成分中に含まれる物質が複数の成分に該当する場合がある記載であるが、例えば、油分、前記以外の粉末成分、界面活性剤、保湿剤、水溶性高分子、増粘剤、本発明以外の皮膜形成剤、紫外線吸収剤、金属イオン封鎖剤、糖類、アミノ酸類、有機アミン類、pH調整剤、皮膚栄養剤、ビタミン類、酸化防止剤、香料

等が挙げられる。

[0105] 本発明のしわ改善用皮膚外用剤は前記成分を配合して常法にしたがって調製することができる。

[0106] 本発明のしわ改善用の皮膚外用剤は、基礎化粧料のクリーム、乳液、ローション類等として処方されて使用される。

[0107] [請求項13ー請求項25の発明]

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳述する。

[0108] 本発明の必須成分である非乳化性架橋型シリコーンについて詳述する。

[0109] 非乳化性架橋型シリコーンは、シリコーン鎖の一部を架橋した架橋型シリコーンでそれ自体油と水を乳化する機能を持たないものである。非乳化性であることは、水及び油と共に架橋型シリコーンを配合した組成物をホモミキサー等を用いて高速攪拌したときに、乳化しないか、乳化した場合でも、乳化粒子径が $50\mu\text{m}$ 以上で大きく、乳化物をしばらく放置させたときに乳化状態が保たれないことで確認できる。

[0110] 本発明に用いられる非乳化性の架橋型シリコーンとしては、例えば、メチルハイドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー（以下、ジメチコン／ビニルジメチコンクロスポリマーという。）、部分長鎖アルキル化メチルハイドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー（以下、ビニルジメチコン／アルキルジメチコンクロスポリマーという。）、メチルハイドロジェンポリシロキサンとアルケンとの反応によるクロスポリマー（以下、ジメチコンクロスポリマーという。）等が挙げられる。本発明においては、上記3種のクロスポリマーからなる群より選択される1種又は2種以上を用いることが好ましい。

[0111] 前記メチルビニルポリシロキサンにおいては、少なくとも、分子中にビニル基を2個有するものが用いられ、本発明において効果的にクロスポリマーを生成する。また、生成に際して一般的には分子中にビニル基を1個有するメチルビニルポリシロキサンが用いられ、このものはクロスポリマーの架橋率をコントロールする役割を果たす。

[0112] 部分長鎖アルキル化メチルハイドロジェンポリシロキサンの長鎖アルキルの炭素数は、任意に設定できるが、本発明においては10ー14であることが好ましく、炭素数12のラウリル基が最適である。

- [0113] 前記アルケンにおいては、少なくとも、分子中にビニル基を2個有するものが用いられ、本発明において効果的にクロスポリマーを生成する。また、生成に際して一般的には分子中にビニル基を1個有するアルケンが用いられ、このものはクロスポリマーの架橋率をコントロールする役割を果たす。
- [0114] 本発明においては、前記ジメチコン／ビニルジメチコンクロスポリマーは、INCI名ジメチコン／ビニルジメチコンクロスポリマーあるいはポリシリコーン-11と称されるものが該当する。また、ジメチコンクロスポリマーは、INCI名ジメチコンクロスポリマーと称されるものが該当する。また、ビニルジメチコン／アルキルジメチコンクロスポリマーのうち、ラウリル化メチルヒドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー（以下、ビニルジメチコン／ラウリルジメチコンクロスポリマーという。）は、INCI名ビニルジメチコン／ラウリルジメチコンクロスポリマーと称されるものが該当する。
- [0115] 非乳化性架橋型シリコーンの含有量は、皮膚外用剤全量中0.5～5.0質量%であることが好ましい。含有量が0.5質量%未満では本発明の十分な効果が得られにくく、また、5.0質量%を越えて配合しても効果の増強はみられず、かえってべたつきを生じるようになってくる。
- [0116] 本発明において用いられる液状油分としては、常温（25℃）で液状の化粧品に配合できる液状油分であれば特に制限されない。液状油分としては、例えば、液状シリコーン油、液状炭化水素油、液状エステル油、液状高級脂肪酸等が挙げられる。
- [0117] 前記液状シリコーン油としては、直鎖状あるいは環状のシリコーン油が挙げられ、具体的には、ジメチルシリコーン、デカメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、フェニルジメチコン、オクチルトリメチコン等が挙げられる。
- [0118] また、前記液状炭化水素油としては、流動パラフィン、スクワラン、軽質イソパラフィン、 α -オレフィンオリゴマー、イソデカン等が挙げられる。
- [0119] また、前記液状エステル油としては、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、アジピン酸ジイソブチル、コハク酸ジ2-エチルヘキシル、2-エチルヘキサン酸セチル、2-エチルヘキサン酸2-ヘキシルデシル、ジ2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、トリ2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、

トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリン、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、イソノナン酸2-エチルヘキシル、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソデシル、イソノナン酸イソトリデシル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、ミリスチン酸2-オクチルデシル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸2-ヘキシルデシル、イソステアリン酸セチル、イソステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸2-ヘキシルデシル、イソステアリン酸イソステアリル、ビバリン酸イソデシル、ビバリン酸イソステアリル、ビバリン酸2-オクチルドデシル、ジメチルオクタン酸2-オクチルドデシル、ヒドロキシステアリン酸2-エチルヘキシル、12-ステアロイルステアリン酸2-オクチルドデシル、オレイン酸オレイル、サリチル酸2-エチルヘキシル、ホホバ油等が挙げられる。

[0120] また、前記液状高級脂肪酸としては、イソステアリン酸等が挙げられる。

[0121] 本発明における液状油分は、本発明の皮膚外用剤を形成する一成分として配合されるが、前記非乳化性架橋型シリコーンの膨潤剤としての機能も発揮する。

[0122] 本発明においては、皮膚外用剤を調製するに際して、非乳化性架橋型シリコーンを、前記液状油分で膨潤された膨潤物(ゲル状組成物)で配合することが好ましい。これにより優れた効果を有する皮膚外用剤を安定に調製することができる。

[0123] この場合の液状油分としては、特に、常温で低粘度、例えば100mPa・s以下の液状油分が好ましい。好ましい粘度範囲は1〜100mPa・sである。

[0124] 本発明において好ましい配合形態である非乳化性架橋型シリコーン液状油膨潤物において、非乳化性架橋型シリコーンと液状油の混合の比率は質量比で、5〜40:95〜60が好適である。この範囲において本発明皮膚外用剤にとって好適な膨潤物となる。

[0125] 前記非乳化性架橋型シリコーン液状油膨潤物は、市販されているので、その市販品を用いることが可能であり、市販品の例としては、以下のようなものが挙げられる。

[0126] INCI名ジメチコン／ビニルジメチコンクロスポリマーあるいはポリシリコーン-11と称されるものの膨潤物として、KSG-15((ジメチコン／ビニルジメチコン)クロスポリマー、シクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は約5%)、KSG-16((ジメチコン／ビニルジメチコン)クロスポリマー、ジメチコン6mPa・sの混合物で架橋物は約25%)、KS

G-18((ジメチコン/ビニルジメチコン)クロスポリマー、フェニルトリメチコンの混合物で架橋物は約15%)(以上、信越化学工業株式会社製)、GRANSIL GCM(ポリシリコーン-11とオクタメチルシクロテトラシロキサン混合物で架橋物は約6%)、GRANSIL GCM-5(ポリシリコーン-11とデカメチルシクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は約6%)、GRANSIL IDS(ポリシリコーン-11とイソデカンの混合物で架橋物は約7%)、GRANSIL DMG-6(ポリシリコーン-11とジメチコン6mPa・sの混合物で架橋物は約18%)、GRANSIL DMG-20(ポリシリコーン-11とジメチコン20mPa・sの混合物で架橋物は約25%)、GRANSIL DMG-50(ポリシリコーン-11とジメチコン50mPa・sの混合物で架橋物は約26%)、GRANSIL PM(ポリシリコーン-11とフェニルトリメチコンの混合物で架橋物は約20%)、GRANSIL IN IN(ポリシリコーン-11とイソノナン酸イソノニルの混合物で架橋物は約15%)(以上、GRANT社製)等が挙げられる。

[0127] また、INCI名ビニルジメチコン/ラウリルジメチコンクロスポリマーと称されるものの膨潤物として、KSG-41((ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマー、流動パラフィンの混合物で架橋物は約30%)、KSG-42((ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマー、軽質イソパラフィンの混合物で架橋物は約25%)、KSG-43((ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマー、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリルの混合物で架橋物は約30%)、KSG-44((ビニルジメチコン/ラウリルジメチコン)クロスポリマー、スクワランの混合物で架橋物は約5%)(以上、信越化学工業株式会社製)等が挙げられる。

[0128] さらに、INCI名ジメチコンクロスポリマーと称されるものの膨潤物として、DC9040(ジメチコンクロスポリマー、デカメチルシクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は12%)、DC9041(ジメチコンクロスポリマー、ジメチコン5mPa・sの混合物で架橋物は16%)、DC9045(ジメチコンクロスポリマー、デカメチルシクロペンタシロキサンの混合物で架橋物は12.5%)(以上、東レ・ダウコーニング株式会社製)等が挙げられる。

[0129] 液状油分の含有量は、皮膚外用剤全量中0.5〜30.0質量%であることが好ましい。含有量がこの範囲において、本発明の十分な効果を得ることができる。

[0130] 本発明しわ改善用皮膚外用剤には、さらに必須成分として、水に不溶の成膜収縮

率が20%以下の皮膜形成性ポリマーが含有され、前記皮膜形成性ポリマーは、成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを主成分とする。なお、成膜収縮率は前記において定義される。

- [0131] 本発明においては、皮膜形成性ポリマーとして成膜収縮率が20%以下のポリウレタンからなるものが好ましい。ただし、全皮膜形成性ポリマーの成膜収縮率が20%以下であることを条件として、本発明の効果を損なわない範囲で、他の皮膜形成性ポリマーの配合を拒むものではない。
- [0132] 前記成膜収縮率が20%を越えるものはしわ改善効果が弱く、皮膚上で剥離し、「テカリ」が目立つようになり、使用性においても違和感がある等本発明の効果を発揮し得ない。成膜収縮率の好ましい範囲は10%以下である。成膜収縮率の下限は0の収縮しないものが好ましいが、5%で充分であり、産業上実用的でもある。すなわち、本発明における成膜収縮率は0～20%であり、その範囲内で上記好ましい上限及び下限の組み合わせの範囲、具体的には5～20%、0～10%、5～10%等のものが用いられる。
- [0133] 本発明において用いられるポリウレタンは、ウレタン結合を持つポリマーであり、ウレタン結合はイソシアネート基と水酸基等の活性水素を有する化合物との付加反応によって生成される。本発明におけるポリウレタンとしては、少なくとも、(A) イソシアネート基を2個含有するイソシアネート化合物と、(B) 水酸基を2個含有するジオール化合物とを反応させて常法により得られるものが好ましい。
- [0134] 前記イソシアネート化合物(A成分)としては、通常のポリウレタンの製造に使用されるものであれば特に限定はなく、例えば、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物等の有機ジイソシアネート化合物が好ましいものとして挙げられる。さらに好ましくは、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物である。イソシアネート化合物は、1種又は2種以上が任意に選択されて用いられる。
- [0135] 前記脂肪族ジイソシアネート化合物の例としては、例えば、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

- [0136] 前記脂環式ジイソシアネート化合物としては、例えば、水素添加4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート(以下、「IPDI」という。)、ノルボルナレンジイソシアネート等が挙げられる。
- [0137] 前記芳香族ジイソシアネート化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。
- [0138] 前記イソシアネート化合物(A成分)の具体的な化合物の中では、耐候性に優れ、かつ入手が容易である点で、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、IPDI、ノルボルナレンジイソシアネート等が好ましい。特に、IPDIが好ましい。
- [0139] 前記ジオール化合物(B成分)としては、通常のポリウレタンの製造に使用されるものであれば特に限定はなく、例えば、アルキレンジオール、カルボキシル基含有アルキレンジオール、脂環式ジオール、スピロジオール、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンジオール、ポリオレフィンジオール等が好ましい例として挙げられる。中でも、アルキレンジオール、カルボキシル基含有アルキレンジオール、脂環式ジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールがさらに好適に用いられる。ジオール化合物は、1種又は2種以上が任意に選択されて用いられる。
- [0140] 前記アルキレンジオールの例としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール等が挙げられる。
- [0141] 前記カルボキシル基含有アルキレンジオールとしては、ジメチロール、ジエタノール、ジプロパノール等のジアルキロール基を持った炭素数3-26、好ましくは3-12のカルボン酸が好適な例として挙げられる。具体的な例としては、例えば、ジメチロールプロピオン酸(以下、「DMPA」という。)、ジメチロールブタン酸(以下、「DMBA」という。)が好適な例として挙げられ、両者を混合して用いてもよい。
- [0142] 本発明においては、ジオール化合物としてカルボキシル基含有アルキレンジオールを用いて反応し、分子中にカルボキシル基を含有するポリウレタンとすると、分子中

に組み込まれたカルボキシル基をトリエチルアミン、トリメチルアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエタノールアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の中和剤で中和することにより、後述するポリウレタンを配合する好ましい形態である水分散物が安定に得られる。

[0143] 前記脂環式ジオールの例としては、例えば、1, 4-シクロヘキサンジメタノール(以下、「CHDM」という。)が、皮膜に適度な強度を与える点から好適な例として挙げられる。

[0144] 前記スピロジオールの例としては、例えば、スピログリコール等が好適な例として挙げられる。

[0145] 前記ポリエステルジオールの例としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸の少なくとも1種と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール(以下、「PEG」という。)、ポリプロピレングリコール(以下、「PPG」という。)、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、スピログリコール等のジオールの少なくとも1種とを縮重合させて得られるものやラクトン酸の開環重合により得られるものが挙げられる。

[0146] 前記ポリエーテルジオールの例としては、前記ポリエステルジオールの合成に使用するジオール中に含まれるポリエーテルジオールが挙げられ、例えば、ジエチレングリコール、PEG等のポリオキシエチレンジオール、PPG等のポリオキシプロピレンジオール、ポリテトラメチレングリコール(以下、「PTMG」という。)等のポリオキシテトラメチレンジオール、ビスフェノールA等のフェノール類、ビスフェノールAにプロピレンオキサイド(以下、「PO」という。)またはエチレンオキサイド(以下、「EO」という。)の少なくとも一方を開環付加重合させたもの(共重合体の場合は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。)等が挙げられる。これらの中では、PEG、PPG、PTMGが好ましく、特にPTMGが軟らかい皮膜を形成する、皮膚への密着性が優れる等の点で好ましい。

- [0147] 前記ポリカーボネートジオールの例としては、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール(以下、「PHMC」という。)が軟らかい皮膜を形成する、皮膚への密着性が優れる等の点から好適な例として挙げられる。
- [0148] 本発明においては、ジオール化合物(B成分)として、ポリエーテルジオールと、ポリカーボネートジオールと、カルボキシル基含有アルキレンジオールとを混合して用いると優れたしわ改善効果を発揮する皮膜を形成するポリウレタンが得られるので好ましい。
- [0149] 本発明においては、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとの混合において、前記ポリエーテルジオールとしてPTMG、ポリカーボネートジオールとしてPHMC、カルボキシル基含有アルキレンジオールとしてDMPA及び／又はDMBAを用いることが、さらに好ましい。
- [0150] 本発明においては、前記好ましいジオール化合物を用いる場合、イソシアネート化合物としてIPDIを含むものを用いることが特に好ましく、イソシアネート化合物としてIPDIを含み、ジオール化合物としてPTMGと、PHMCと、DMPA及び／又はDMBAとを用いて合成されたポリウレタンを用いることにより、最も優れたしわ改善効果を発揮するしわ改善用皮膚外用剤が得られる。
- [0151] 前記イソシアネート化合物(A成分)、ジオール化合物(B成分)のモル比は、A成分／B成分＝2／0.8～2／1.8の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくはA成分／B成分＝2／1～2／1.8である。
- [0152] 本発明においては、ポリウレタンの構造中にアルキレンオキサイド(以下、「RO」という。)から誘導される構造単位を有するポリウレタンを用いることが好ましく、これにより後述する好適な態様であるポリウレタン水分散物から得られる皮膜の伸度を適当なものにコントロールすることが容易になり、柔軟な皮膜をつくることができる。このポリウレタンを用いて皮膚外用剤を調製することにより、優れた効果を発揮する使用性にも優れた皮膚外用剤を得ることができる。
- [0153] ROから誘導される構造単位を有する化合物としては、例えば、ジエチレングリコール、PEG等のポリオキシエチレンジオール、PPG等のポリオキシプロピレンジオール、PTMG等のポリオキシテトラメチレンジオール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピ

レングリコール(EO/POブロックコポリマー)、ビスフェノールA等のフェノール類、ビスフェノールAにPOまたはEOの少なくとも一方を開環付加重合させたもの(共重合体の場合は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。)等が挙げられ、好ましくはPEG、PPG、PTMG等が用いられる。

[0154] なお、本発明においてROから誘導される構造単位を有する化合物は、前記(B)成分中のポリエーテルジオール成分として用いられる。

[0155] は、本発明の必須構成成分である水に分散させた水分散物として配合することが好ましい。該水分散物は皮膚に塗布され、乾燥させたときに皮膚上にポリマーの皮膜を形成する。

[0156] 本発明において、皮膚外用剤を調製するに当たって、本発明に係る皮膜形成性ポリマー

[0157] ポリウレタン水分散物は常法により製造されるが、例えば、有機溶媒中で反応して得られたイソシアネート基の残存したプレポリマーを、水酸化カリウムを含む水に高速攪拌下で分散させ、さらに鎖長延長反応を行なって、高分子量化させ、得られた水性液より前記有機溶媒を回収することによって得ることができる。

[0158] 本発明において、前記ポリウレタン及びポリウレタン水分散物は、さらに以下のものが好ましい。すなわち、

[0159] ポリウレタンの皮膜特性として、強度が $300\sim 700\text{kg}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $400\sim 600\text{kg}/\text{cm}^2$ である。強度が $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 未満であると、皮膚の動きに耐えられず、剥離を生じやすくなる傾向にある。また、 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ を越えると、皮膚上で違和感を感じるようになってくる。また、伸度が $200\sim 500\%$ 、より好ましくは $300\sim 500\%$ である。伸度が 200% 未満であると、皮膚上で成膜したときに、皮膚の動きに対応しにくい。また、 500% を越えるとしわ改善効果が充分得られなくなる。

[0160] ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が $10\sim 300\text{nm}$ 、より好ましくは $20\sim 200\text{nm}$ である。平均粒径が 10nm 未満であると、小じわを改善する効果は充分あるが、これに比べて大じわを改善する効果が不足するようになる。また、平均粒径が 300nm を越えると、皮膚への密着性が悪く、剥離を生じやすくなる傾向にある。

[0161] 本発明においては、粒径の異なる2種のポリウレタン水分散物を用いることが好まし

い態様である。これにより、しわ改善効果が優れたものができるとともに、皮紋消し効果も得られるようになる。前記粒径の異なる2種のポリウレタンとしては、平均粒径20〜60nmと平均粒径150〜200nmのポリウレタンが好ましい。

[0162] 以下に本発明に用いられる成膜収縮率が20%以下のポリウレタンの製造例を挙げる。

[0163] (製造例2-1)

攪拌装置、温度計、窒素導入管および還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、IPD 150g、PTMG (分子量1000) 120g、CHDM5g、及びDMBA10gを入れ、溶剤として酢酸エチル50gを加え、オイルバスを使用して80℃に加熱して6時間反応させ、イソシアネート基の残存したプレポリマーを得た。このイソシアネート基の残存したプレポリマーを50℃まで冷却した後、水酸化カリウム6gを含む水800gに高速攪拌下で分散させ、さらに50℃にて3時間鎖長延長反応を行なって、高分子量化させた。得られた水性液より前記酢酸エチルを回収し、実質的に溶剤を含まないポリウレタン水分散物(ポリウレタン固形分20質量%)を得た。

(平均粒径:170nm、皮膜強度:410kg/cm²、皮膜伸度:320%、成膜収縮率:11%)

[0164] (製造例2-2)

攪拌装置、温度計、窒素導入管および還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、IPD 150g、PTMG (分子量1000) 60g、PHMC (分子量2000) 40g、及びDMBA10gを入れ、溶剤として酢酸エチル50gを加え、オイルバスを使用して80℃に加熱して3時間反応させた。その後、N-メチルジエタノールアミン(NMDEtA) 2gならびに酢酸エチル40gを追加して、さらに80℃にて3時間反応させ、イソシアネート基の残存したプレポリマーを得た。このイソシアネート基の残存したプレポリマーを50℃まで冷却した後、水酸化カリウム6gを含む水700gに高速攪拌下で分散させ、さらに50℃にて3時間鎖長延長反応を行なって、高分子量化させた。得られた水性液より前記酢酸エチルを回収し、実質的に溶剤を含まないポリウレタン水分散物(ポリウレタン固形分20質量%)を得た。

(平均粒径:40nm、皮膜強度:530kg/cm²、皮膜伸度:360%、成膜収縮率:9%)

- [0165] 本発明における成膜収縮率が20%以下のポリウレタンの含有量は、皮膚外用剤全量中0.1〜10.0質量%であることが好ましい。含有量が0.1質量%未満であると本発明の効果が充分得られにくく、また、10.0質量%を越えると皮膚から剥離を生じやすくなる傾向にある。さらに好ましい含有量は皮膚外用剤全量中1.0〜8.0質量%である。
- [0166] 本発明の皮膚外用剤には、前記のように成膜収縮率が20%以下のポリウレタン以外の他の皮膜形成性ポリマーの配合を拒むものではなく、そのポリマーとしてはアクリル系ポリマー等が挙げられる。また、成膜収縮率が20%以下のポリウレタン以外の他の皮膜形成性ポリマーを配合する場合においても、全皮膜形成性ポリマーの含有量が皮膚外用剤全量中0.1〜10.0質量%の範囲であることが好ましい。
- [0167] 本発明の他の必須成分は水である。水は、前記他の必須成分中に含まれる水以外にもさらに適宜配合されて皮膚外用剤を形成する。
- [0168] 本発明の皮膚外用剤には、前記成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で通常化粧品や医薬品等に用いられる他の成分を配合することができる。前記任意配合成分としては、一部重複する記載であるが、例えば、前記以外の油分、粉末成分、界面活性剤、保湿剤、水溶性高分子、増粘剤、紫外線吸収剤、金属イオン封鎖剤、糖類、アミノ酸類、有機アミン類、pH調整剤、皮膚栄養剤、ビタミン類、酸化防止剤、香料等が挙げられる。
- [0169] 本発明のしわ改善用皮膚外用剤は前記成分を配合して常法にしたがって調製することができる。
- [0170] 本発明のしわ改善用の皮膚外用剤は、基礎化粧料のクリーム、乳液、ローション類、ジェル等として処方されて使用される。

実施例

- [0171] [請求項1〜請求項12の発明]

(製造例1-1)

ポリウレタン水分散物の合成

攪拌装置、温度計、窒素導入管および還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、IPD 150g、PTMG (分子量1000) 120g、CHDM5g、及びDMBA10gを入れ、溶剤と

して酢酸エチル50gを加え、オイルバスを使用して80℃に加熱して6時間反応させ、イソシアネート基の残存したプレポリマーを得た。このイソシアネート基の残存したプレポリマーを50℃まで冷却した後、水酸化カリウム6gを含む水800gに高速攪拌下で分散させ、さらに50℃にて3時間鎖長延長反応を行なって、高分子量化させた。得られた水性液より前記酢酸エチルを回収し、実質的に溶剤を含まないポリウレタン水分散物(ポリウレタン固形分20質量%)を得た。

(平均粒径:170nm、皮膜強度:410kg/cm²、皮膜伸度:320%、成膜収縮率:11%)

[0172] (製造例1-2)

ポリウレタン水分散物の合成

攪拌装置、温度計、窒素導入管および還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、IPD 150g、PTMG(分子量1000)60g、PHMC(分子量2000)40g、及びDMBA10gを入れ、溶剤として酢酸エチル50gを加え、オイルバスを使用して80℃に加熱して3時間反応させた。その後、N-メチルジエタノールアミン(NMDEtA)2gならびに酢酸エチル40gを追加して、さらに80℃にて3時間反応させ、イソシアネート基の残存したプレポリマーを得た。このイソシアネート基の残存したプレポリマーを50℃まで冷却した後、水酸化カリウム6gを含む水700gに高速攪拌下で分散させ、さらに50℃にて3時間鎖長延長反応を行なって、高分子量化させた。得られた水性液より前記酢酸エチルを回収し、実質的に溶剤を含まないポリウレタン水分散物(ポリウレタン固形分20質量%)を得た。

(平均粒径:40nm、皮膜強度:530kg/cm²、皮膜伸度:360%、成膜収縮率:9%)

[0173] (製造例1-3)

アクリル系ポリマー水分散物(アクリル系ポリマーエマルジョン)の合成

攪拌翼、温度計、及び還流冷却器を備えた四つ口フラスコに、イオン交換水100g、ポリオキシエチレンセチルエーテル2gを加え、窒素ガスを吹き込みながら加熱攪拌し、液温を80℃に保った。一方、イオン交換水40gと、ラウリル硫酸ナトリウム1g、ポリオキシエチレンセチルエーテル1g、メタクリル酸メチル50g、アクリル酸2-エチルヘキシル42g、メタクリル酸3g、スルホン化ポリビニルアルコール1.4gのモノマー混合溶

液、並びに0.3部の過硫酸カリウムと10部のイオン交換水を含む開始剤水溶液を用意した。モノマー混合溶液の5質量%と開始剤水溶液の10質量%の各々を四つ口フラスコに加えて攪拌し、乳化重合反応を開始させた後、モノマー混合溶液と開始剤水溶液の残部をそれぞれ同時に約3時間かけて四つ口フラスコに滴下して加えた。更に液温を80℃に保ちつつ、1時間攪拌を続けた後、得られた反応混合物を50℃まで冷却した。その後アンモニア水を加えてpHを約8に調整した後、室温まで冷却し、目的とするアクリル系ポリマー水分散物(アクリル系ポリマー固形分50質量%)を得た。

(平均粒径:480nm、皮膜強度:20kg/cm²、皮膜伸度:700%、成膜収縮率:6%)

[0174] (製造例1-4)

アクリル系ポリマー水分散物(アクリル系ポリマーエマルジョン)の合成

攪拌翼、温度計、及び還流冷却器を備えた四つ口フラスコに、イオン交換水100g、ポリオキシエチレンステアシルエーテル2gを加え、窒素ガスを吹き込みながら加熱攪拌し、液温を80℃に保った。一方、イオン交換水40gと、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム1g、ポリオキシエチレンステアシルエーテル1g、メタクリル酸メチル30g、アクリル酸2-エチルヘキシル67g、メタクリル酸3gのモノマー混合溶液、並びに0.3部の過硫酸カリウムと10部のイオン交換水を含む水溶液を用意した。モノマー混合溶液の5質量%と開始剤水溶液の10質量%の各々を四つ口フラスコに加えて攪拌し、乳化重合反応を開始させた後、モノマー混合溶液と開始剤水溶液の残部をそれぞれ同時に約3時間かけて四つ口フラスコに滴下して加えた。更に液温を80℃に保ちつつ、1時間攪拌を続けた後、得られた反応混合物を50℃まで冷却した。その後アンモニア水を加えてpHを約8に調整した後、室温まで冷却し、目的とするアクリル系ポリマー水分散物(アクリル系ポリマー固形分50質量%)を得た。

(平均粒径:100nm、皮膜強度:50kg/cm²、皮膜伸度:500%、成膜収縮率:7%)

[0175] (皮膜の評価測定方法)

1. 成膜収縮率

固形換算分1gとなる量のポリマー(ポリウレタン、アクリル系ポリマー等)が分散された水分散物を5cm×5cmのポリエチレン製モールド上に膜厚約0.5mmとなるように

流し込み、所定温度(50℃)にて所定時間(室温3日間)乾燥させて得られるフィルムの縦横の長さを計測し、次式に従い成膜収縮率(%)を算出した。

[0176]
$$\text{成膜収縮率}(\%) = [(\text{縦測定値} \times \text{横測定値}) / 25] \times 100$$

[0177] 2. 皮膜の強度・伸度の測定

固形換算分1gとなる量のポリマー(ポリウレタン、アクリル系ポリマー等)の水分散物を5cm×5cmのポリエチレン製モールド上に膜厚約0.5mmとなるように流し込み、所定温度(50℃)にて所定時間(室温3日間)乾燥させて得られるフィルムを3号ダンベルにて型抜きし、試験に供した。強度、伸度の測定は、オリエンティック株式会社製「引っ張り試験機RTM-250」のオートグラフを用い、温度20℃・クロスヘッドスピード300mm/min. の条件にて行った。

[0178] 3. 水分散物の粒径測定

ポリマー(ポリウレタン、アクリル系ポリマー等)の水分散物を大塚電子(株)製のレーザー光散乱粒度分布測定装置で測定した。

[0179] 以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。配合量は質量%である。実施例の説明に先立ち本発明で用いた効果試験方法について説明する。

[0180] (官能試験)

各試験品について、専門パネル10名に使用感してもらい、(1)塗布直後のしわ改善効果、(2)塗布後、5時間後のしわ改善効果、(3)皮膚上からの剥離の有無(塗布後、3時間後)、(4)テカリ(皮膚が脂ぎって光った状態)の有無、(5)べたつき感のなさ(塗布後、3時間後)、(6)違和感のなさ等の使用性、使用感を感じたパネルの人数を基準にして、各試験品の使用性、使用感を以下の基準で判定した。

[0181] 「評価基準」

(1) 塗布直後のしわ改善効果

◎:しわ改善効果があると感じた人が8人以上

○:しわ改善効果があると感じた人が5人〜7人

△:しわ改善効果があると感じた人が3人〜4人

×:しわ改善効果があると感じた人が2人以下

[0182] (2) 塗布5時間後のしわ改善効果

- ◎:しわ改善効果があると感じた人が8人以上
- :しわ改善効果があると感じた人が5人～7人
- △:しわ改善効果があると感じた人が3人～4人
- ×:しわ改善効果があると感じた人が2人以下

[0183] (3)皮膚上からの剥離の有無

- ◎:剥離のなさを感じた人が8人以上
- :剥離のなさを感じた人が5人～7人
- △:剥離のなさを感じた人が3人～4人
- ×:剥離のなさを感じた人が2人以下

[0184] (4)テカリの有無

- ◎:テカリのなさを感じた人が8人以上
- :テカリのなさを感じた人が5人～7人
- △:テカリのなさを感じた人が3人～4人
- ×:テカリのなさを感じた人が2人以下

[0185] (5)べたつき感のなさ

- ◎:べたつきのなさを感じた人が8人以上
- :べたつきのなさを感じた人が5人～7人
- △:べたつきのなさを感じた人が3人～4人
- ×:べたつきのなさを感じた人が2人以下

[0186] (6)違和感のなさ

- ◎:違和感のなさを感じた人が8人以上
- :違和感のなさを感じた人が5人～7人
- △:違和感のなさを感じた人が3人～4人
- ×:違和感のなさを感じた人が2人以下

[0187] [実施例1-1-1-13、比較例1-1-1-9]

表1-1-1-3に示した成分、配合量の処方(配合量合計100質量%)のしわ改善用皮膚外用剤を各成分を混合して調製した。また、前記実施例1-1-1-13、比較例1-1-1-9のしわ改善用皮膚外用剤につき効果試験を行い、その評価結果を併

せて表1-1〜1-3に示した。

[0188] [表1-1]

	実施例								
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
グリセリン	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
ポリウレタン水分散物（固形分20質量%）（製造例1）	10.0	5.0	10.0	—	—	5.0	45.0	10.0	10.0
ポリウレタン水分散物（固形分20質量%）（製造例2）	—	5.0	—	10.0	10.0	—	—	10.0	20.0
アクリル系ポリマー水分散物（固形分50質量%）（製造例3）	10.0	10.0	—	10.0	—	5.0	—	15.0	10.0
アクリル系ポリマー水分散物（固形分50質量%）（製造例4）	—	—	10.0	—	10.0	—	30.0	—	10.0
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗布5時間後のしわ改善効果	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
剥離の有無	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
テカリの有無	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
べたつき感のなさ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
違和感のなさ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0189] [表1-2]

	実施例			
	1-10	1-11	1-12	1-13
イオン交換水	残量	残量	残量	残量
グリセリン	6.0	6.0	6.0	6.0
ポリウレタン水分散物（固形分20質量%）（製造例1）	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリウレタン水分散物（固形分20質量%）（製造例2）	5.0	5.0	5.0	5.0
アクリル系ポリマー水分散物（固形分50質量%）（製造例3）	10.0	5.0	10.0	5.0
アクリル系ポリマー水分散物（固形分50質量%）（製造例4）	—	5.0	—	5.0
鱗片状シリカ水分散物（固形分15質量%）（注6）	10.0	10.0	4.0	20.0
合計	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	◎	◎	◎	◎
塗布5時間後のしわ改善効果	◎	◎	◎	◎
剥離の有無	◎	◎	◎	◎
テカリの有無	◎	◎	◎	◎
べたつき感のなさ	◎	◎	◎	◎
違和感のなさ	◎	◎	◎	◎

[0190] [表1-3]

	比較例								
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
グリセリン	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
ポリウレタン水分散物（固形分20質量%）（製造例1）	-	-	-	10.0	10.0	-	-	-	-
アクリル系ポリマー水分散物（固形分50質量%）（製造例3）	-	-	-	-	-	-	-	10.0	10.0
市販ポリウレタン水分散物（固形分33質量%）（注1）	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-
市販ポリウレタン水分散物（固形分39質量%）（注2）	-	10.0	-	-	-	-	-	-	-
市販ポリウレタン水分散物（固形分20質量%）（注3）	-	-	10.0	-	-	-	-	-	10.0
市販アクリル系ポリマー水分散物（固形分50質量%）（注4）	-	-	-	-	10.0	10.0	-	-	-
市販アクリル系ポリマー水分散物（固形分48質量%）（注5）	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	○	○	○	△	○	○	○	△	○
塗布5時間後のしわ改善効果	×	×	×	×	×	×	×	×	×
剥離の有無	×	×	×	△	×	×	×	△	×
テカりの有無	×	×	×	△	×	×	×	△	×
べたつき感のなさ	○	○	○	○	×	×	×	×	×
違和感のなさ	×	×	×	○	×	×	×	○	×

[0191] 表1-1～1-3中

(注1) Avalure UR405 (NOVEON社製)

(平均粒径100nm、強度40kg/cm²、伸度150%、成膜収縮率35%)

(注2) Avalure UR445 (NOVEON社製)

(平均粒径5nm、強度240kg/cm²、伸度610%、成膜収縮率27%)

(注3) ヨドゾールPUD (日本NSC株式会社製)

(平均粒径20nm、強度200kg/cm²、伸度530%、成膜収縮率23%)

(注4) ダッシュコートCG-1 (大東化成株式会社製)

(平均粒径150nm、強度15kg/cm²、伸度700%、成膜収縮率25%)

(注5) ウルトラゾール2075C (ガンツ化成株式会社製)

(平均粒径200nm、強度40kg/cm²、伸度1000%、成膜収縮率13%)

(注6) サンラブリーLFS-C(固形分15%)(洞海化学株式会社製)

[0192] 表1-1-1-3から明らかなように、本発明に係る実施例1-13のしわ改善用皮膚外用剤は、しわ改善効果に優れ、剥離、テカリ、べたつき感、違和感のないものであることが分かる。これらに対して、本発明の構成要件を満たさない比較例1-9のしわ改善用皮膚外用剤はいずれも本発明の効果を発揮し得ないものであった。

[0193] 以下、さらに本発明しわ改善用皮膚外用剤の実施例を示す。また、前記効果試験をこれらにおいて行ったところ、いずれも優れた結果が得られた。

[0194] [実施例1-14]しわ改善用皮膚外用剤(クリームタイプ)

成分	配合量(質量%)
(1)ステアリルアルコール	6.0
(2)ステアリン酸	2.0
(3)水添ラノリン	4.0
(4)スクワラン	9.0
(5)オクチルドデカノール	10.0
(6)1,3-ブチレングリコール	6.0
(7)製造例1のポリウレタン水分散物	5.0
(8)製造例2のポリウレタン水分散物	10.0
(9)製造例3のアクリル系ポリマー水分散物	8.0
(10)PEG1500	4.0
(11)ポリオキシエチレン(25)セチルアルコールエーテル	3.0
(12)モノステアリン酸グリセリン	2.0
(13)エチルパラベン	0.1
(14)ブチルパラベン	0.1
(15)トコフェロール	0.01
(16)香料	0.1
(17)精製水	残余
(18)鱗片状シリカスラリー(注1)	5.0
合計100.0	

[0195] (注1) サンラブリーLFS-C(固形分15%)(洞海化学株式会社製)

[0196] <製法>

(17)に(6)、(10)、(13)(14)を加え、70℃に加熱調製した。次いで、(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(11)、(12)、(15)、(16)の油相を70℃に調製した。これを先の水相に加えて、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にして、(7)、(8)、(9)、(18)を添加した。脱気、濾過、冷却をして、目的のしわ改善用クリームを得た。

[0197] [実施例1-15]しわ改善用皮膚外用剤(ローションタイプ)

成分	配合量(質量%)
(1)ステアリン酸	2.0
(2)セチルアルコール	1.5
(3)ワセリン	4.0
(4)スクワラン	5.0
(5)グリセロールトリ-2-エチルーヘキサン酸エステル	2.0
(6)ソルビタンモノオレイン酸エステル	2.0
(7)ジプロピレングリコール	5.0
(8)PEG1500	3.0
(9)製造例1のポリウレタン水分散物	2.0
(10)製造例2のポリウレタン水分散物	8.0
(11)製造例4のアクリル系ポリマー水分散物	10.0
(12)トリエタノールアミン	1.0
(13)メチルパラベン	0.1
(14)フェノキシエタノール	0.1
(15)香料	0.1
(16)精製水	残余
合計100.0	

[0198] <製法>

(16)に(7)、(8)、(12)、(13)、(14)を加え、70℃に加熱調製した。(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(15)の油相を70℃に調製した。この油相を先に調製した水相

に加え、予備乳化を行った。ホモキサーにて乳化粒子を均一にした後、(9)、(10)、(11)を添加して、目的のしわ改善用ローションタイプを得た。

[0199] [実施例1-16]しわ改善用皮膚外用剤(ジェルタイプ)

成分	配合量(質量%)
(1)ジプロピレングリコール	7.0
(2)PEG1500	8.0
(3)カルボキシビニルポリマー	0.4
(4)メチルセルロース	0.2
(5)ポリオキシエチレン(15)オレイルアルコールエーテル	1.0
(6)水酸化カリウム	0.1
(7)製造例1のポリウレタン水分散物	3.0
(8)製造例2のポリウレタン水分散物	4.0
(9)製造例3のアクリル系ポリマー水分散物	5.0
(10)エデト酸塩	0.01
(11)香料	0.1
(12)精製水	残余
(13)エチルパラベン	0.2
合計100.0	

[0200] <製法>

(12)に(3)、(4)を均一に溶解させた後、(2)、(10)を添加した。(1)に(5)を加え、55℃で加熱溶解し、これに(11)、(13)を加えた。先に調製した水相を攪拌しながら、これを徐々に添加した。次いで、(7)、(8)、(9)を添加した。最後に(6)の水溶液を添加し、中和のため、十分に攪拌して目的のしわ改善用ジェルを得た。

[0201] [実施例1-17]しわ改善用皮膚外用剤(ローションタイプ)

成分	配合量(質量%)
(1)ステアリン酸	2.0
(2)セチルアルコール	1.5
(3)ワセリン	4.0

(4) スクワラン	5.0
(5) グリセロールトリ-2-エチル-ヘキサン酸エステル	2.0
(6) ソルビタンモノオレイン酸エステル	2.0
(7) ジプロピレングリコール	5.0
(8) PEG1500	3.0
(9) 製造例1のポリウレタン水分散物	0.5
(10) 製造例2のポリウレタン水分散物	9.5
(11) 製造例3のアクリル系ポリマー水分散物	10.0
(12) 架橋型-ポリ- γ -グルタミン酸Naの水分散物(注1)	10.0
(13) トリエタノールアミン	1.0
(14) メチルパラベン	0.1
(15) フェノキシエタノール	0.1
(16) 香料	0.1
(17) 精製水	残余
合計100.0	

[0202] (注1) ジェルプロテインA-8001(固形分2質量%)(出光テクノファイン(株)社製)

[0203] <製法>

(17)に(7)、(8)、(12)、(13)、(14)、(15)を加え、70℃に加熱調整する。(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(16)の油相を70℃に調整する。この油相を先に調整した水相に加え、予備乳化を行う。ホモミキサーにて乳化粒子を均一にした後、(9)、(10)、(11)を添加して、目的のしわ改善用ローションタイプを得た。

[0204] [実施例1-18]しわ改善用皮膚外用剤(ジェルタイプ)

成分	配合量(質量%)
(1) ジプロピレングリコール	5.0
(2) グリセリン	2.0
(3) PEG1500	8.0
(4) カルボキシビニルポリマー	0.4
(5) メチルセルロース	0.2

(6) ポリオキシエチレン(15)オレイルアルコールエーテル	1.0
(7) 水酸化カリウム	0.1
(8) 製造例1のポリウレタン水分散物	1.0
(9) 製造例2のポリウレタン水分散物	6.0
(10) 製造例3のアクリル系ポリマー水分散物	5.0
(11) 架橋型-ポリ- γ -グルタミン酸Naの水分散物(注1)	50.0
(12) エデト酸塩	0.01
(13) 香料	0.1
(14) 精製水	残余
(15) エチルパラベン	0.2

合計100.0

[0205] (注1) ジェルプロテインA-8001(固形分2質量%)(出光テクノファイン(株)社製)

[0206] <製法>

(14)に(4)、(5)を均一に溶解させた後、(2)、(3)、(11)、(12)を添加した。(1)に(6)を加え、60℃に加熱溶解し、これに(13)、(15)を加えた。先に調製した水相を攪拌しながら、これを徐々に添加した。次いで、(8)、(9)、(10)を添加した。最後に(7)の水溶液を添加し、中和のため、十分に攪拌して目的のしわ改善用ジェルを得た。

[0207] [請求項13ー請求項25の発明]

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。配合量は質量%である。実施例の説明に先立ち本発明で用いた皮膜の評価測定方法及び効果試験方法について説明する。

[0208] [皮膜の評価測定方法]

(1) 成膜収縮率

固形換算分1gとなる量のポリマーが分散された水分散物を5cm×5cmのポリエチレン製モールド上に膜厚約0.5mmとなるように流し込み、所定温度(50℃)にて所定時間(室温3日間)乾燥させて得られるフィルムの縦横の長さを計測し、次式に従い成膜収縮率(%)を算出した。

[0209] 成膜収縮率(%) = [(縦測定値 × 横測定値) / 25] × 100

[0210] (2) 皮膜の強度・伸度の測定

固形換算分1gとなる量のポリマーの水分散物を5cm × 5cmのポリエチレン製モールド上に膜厚約0.5mmとなるように流し込み、所定温度(50℃)にて所定時間(室温3日間)乾燥させて得られるフィルムを3号ダンベルにて型抜きし、試験に供した。強度、伸度の測定は、オリエンティック株式会社製「引っ張り試験機RTM-250」のオートグラフを用い、温度20℃・クロスヘッドスピード300mm/min. の条件にて行った。

[0211] (3) 水分散物の粒径測定

ポリマーの水分散物を大塚電子(株)製のレーザー光散乱粒度分布測定装置で測定した。

[0212] 「官能試験」

各試験品について、専門パネル10名に使用してもらい、(1)塗布直後のしわ改善効果、(2)塗布後、5時間後のしわ改善効果、(3)皮膚上からの剥離の有無(塗布後、3時間後)、(4)テカリ(皮膚が脂ぎって光った状態)の有無、(5)べたつき感のなさ(塗布後、3時間後)、(6)違和感のなさ等の使用性、使用感を判定してもらい、以下の基準で評価した。

[0213] 「評価基準」

(1) 塗布直後のしわ改善効果

◎: しわ改善効果があると感じた人が8人以上

○: しわ改善効果があると感じた人が5人～7人

△: しわ改善効果があると感じた人が3人～4人

×: しわ改善効果があると感じた人が2人以下

[0214] (2) 塗布5時間後のしわ改善効果

◎: しわ改善効果があると感じた人が8人以上

○: しわ改善効果があると感じた人が5人～7人

△: しわ改善効果があると感じた人が3人～4人

×: しわ改善効果があると感じた人が2人以下

[0215] (3)皮膚上からの剥離の有無

- ◎:剥離のなさを感じた人が8人以上
- :剥離のなさを感じた人が5人〜7人
- △:剥離のなさを感じた人が3人〜4人
- ×:剥離のなさを感じた人が2人以下

[0216] (4)テカリの有無

- ◎:テカリのなさを感じた人が8人以上
- :テカリのなさを感じた人が5人〜7人
- △:テカリのなさを感じた人が3人〜4人
- ×:テカリのなさを感じた人が2人以下

[0217] (5)べたつき感のなさ

- ◎:べたつきのなさを感じた人が8人以上
- :べたつきのなさを感じた人が5人〜7人
- △:べたつきのなさを感じた人が3人〜4人
- ×:べたつきのなさを感じた人が2人以下

[0218] (6)違和感のなさ

- ◎:違和感のなさを感じた人が8人以上
- :違和感のなさを感じた人が5人〜7人
- △:違和感のなさを感じた人が3人〜4人
- ×:違和感のなさを感じた人が2人以下

[0219] [実施例2-1-2-8、比較例2-1-2-11]

表2-1-2-4に示した成分、配合量の処方(配合量合計100質量%)のしわ改善用皮膚外用剤を各成分を混合して調製した。また、前記実施例2-1-2-8、比較例2-1-2-11のしわ改善用皮膚外用剤につき効果試験を行い、その評価結果を併せて表2-1-2-4に示した。

[0220] [表2-1]

	実施例			
	2-1	2-2	2-3	2-4
イオン交換水	残量	残量	残量	残量
グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0
製造例1のポリウレタン水分散物	0.25 (0.05)	2.5 (0.5)	—	12.5 (2.5)
製造例2のポリウレタン水分散物	0.25 (0.05)	2.5 (0.5)	10.0 (2.0)	5.0 (1.0)
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注1)	—	40.0 (5.0)	—	24.0 (3.0)
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注2)	20.0 (1.0)	—	5.0 (0.25)	—
ジメチルシリコーン(20mPa・s)	1.0	1.0	1.0	1.0
モノオレイン酸ポリオキシエチレン (10) ソルビタン (注6)	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋型—ポリ— γ —グルタミン酸Na aの水分散物 (注8)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)
パラベン	0.15	0.15	0.15	0.15
合計	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	○	◎	○	◎
塗布5時間後のしわ改善効果	○	○	○	◎
剥離の有無	○	◎	◎	◎
テカりの有無	○	◎	◎	◎
べたつき感のなさ	○	◎	◎	◎
違和感のなさ	○	◎	◎	○

(括弧内の数字は固形実分を示す。)

[0221] [表2-2]

	実施例			
	2-5	2-6	2-7	2-8
イオン交換水	残量	残量	残量	残量
グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0
製造例1のポリウレタン水分散物	25.0 (5.0)	35.0 (7.0)	20.0 (4.0)	30.0 (6.0)
製造例2のポリウレタン水分散物	—	—	20.0 (4.0)	20.0 (4.0)
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注1)	10.0 (1.25)	—	—	40.0 (5.0)
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注2)	—	30.0 (1.5)	20.0 (1.0)	—
ジメチルシリコーン(20mPa・s)	1.0	1.0	1.0	1.0
モノオレイン酸ポリオキシエチレン (10) ソルビタン (注6)	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋型—ポリ—γ—グルタミン酸Na aの水分散物 (注8)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)
パラベン	0.15	0.15	0.15	0.15
合計	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	◎	◎	◎	◎
塗布5時間後のしわ改善効果	○	○	○	◎
剥離の有無	◎	◎	◎	○
テカリの有無	◎	◎	◎	○
べたつき感のなさ	◎	◎	◎	○
違和感のなさ	○	○	○	○

(括弧内の数字は固形実分を示す。)

[0222] [表2-3]

	比較例					
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
製造例 1 のポリウレタン水分散物	2.5 (0.5)	20.0 (4.0)	－	－	－	35.0 (7.0)
製造例 2 のポリウレタン水分散物	2.5 (0.5)	20.0 (4.0)	－	－	－	－
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注 1)	－	－	10.0 (1.25)	－	40.0 (5.0)	－
ジメチルシリコーン (20mPa・s)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
モノオレイン酸ポリオキシエチレン (10) ソルビタン (注 6)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋型－ポリ－γ－グルタミン酸Na a の水分散物 (注 8)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)
パラベン	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
合計	100	100	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	×	○	△	×	○	○
塗布 5 時間後のしわ改善効果	×	○	△	×	○	△
剥離の有無	×	×	○	×	×	×
テカリの有無	△	×	△	◎	◎	△
べたつき感のなさ	○	×	×	◎	×	×
違和感のなさ	○	×	○	×	△	×

(括弧内の数字は固形実分を示す。)

[0223] [表2-4]

	比較例				
	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量
グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
製造例1のポリウレタン水分散物	10.0 (2.0)	—	—	—	—
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注1)	—	—	40.0 (5.0)	—	—
非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物 (注2)	—	—	—	10.0 (0.5)	—
ポリウレタン水分散物(注3)	—	—	6.06 (2.0)	—	—
ジメチルシリコーン(20mPa・s)	—	—	—	—	10.0
ポリウレタン水分散物(注4)	—	—	—	25.0 (5.0)	—
ポリウレタン水分散物(注5)	—	—	—	—	15.0 (3.0)
モノオレイン酸ポリオキシエチレン (10) ソルビタン(注6)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
トリメチルシロキシケイ酸(注7)	5.0 (2.5)	—	—	—	—
ポリビニルアルコール	—	3.0	—	—	—
架橋型—ポリ—γ—グルタミン酸Na aの水分散物(注8)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)	30.0 (0.6)
パラベン	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
合計	100	100	100	100	100
塗布直後のしわ改善効果	△	×	×	△	△
塗布5時間後のしわ改善効果	×	×	△	×	△
剥離の有無	△	×	△	×	△
テカリの有無	×	○	×	×	△
べたつき感のなさ	○	×	○	×	×
違和感のなさ	×	◎	△	×	△

(括弧内の数字は固形実分を示す。)

[0224] 表2-1～2-4中

(注1) DC9045(固形分12.5%)(東レ・ダウコーニング株式会社製)

(注2) KSG-44(固形分約5%)(信越化学工業株式会社製)

(注3) Avalure UR405(固形分33%)(NOVEON社製)

(平均粒径100nm、強度40kg/cm²、伸度150%、成膜収縮率35%)

(注4) Avalure UR-445(固形分20%)(NOVEON社製)

(平均粒径5nm、強度240kg/cm²、伸度610%、成膜収縮率27%)

(注5)ヨドゾールPUD(固形分20%)(日本NSC株式会社製)

(平均粒径20nm、強度200kg/cm²、伸度530%、成膜収縮率23%)

(注6)NIKKOL TO-10(日光ケミカルズ株式会社製)

(注7)KF7312J(デカメチルシクロペンタシロキサン溶液;有効分50%)(信越化学工業株式会社製)を配合

(注8)ジェルプロテインA-8001(固形分2%)(出光テクノファイン株式会社製)

[0225] 表2-1-2-4から明らかなように、本発明に係る実施例2-1-2-8のしわ改善用皮膚外用剤は、しわ改善効果に優れ、剥離、テカリ、べたつき感、違和感のないものであることが分かる。これらに対して、本発明の構成要件を満たさない比較例2-1-2-11のしわ改善用皮膚外用剤はいずれも本発明の効果を発揮し得ないものであった。

[0226] 以下、さらに本発明しわ改善用皮膚外用剤の実施例を示す。また、前記効果試験をこれらにおいて行ったところ、いずれも優れた結果が得られた。

[0227] [実施例2-9]しわ改善用皮膚外用剤(クリームタイプ)

成分	配合量(質量%)
(1)ステアリルアルコール	6.0
(2)ステアリン酸	2.0
(3)水添ラノリン	4.0
(4)スクワラン	9.0
(5)オクチルドデカノール	10.0
(6)1,3-ブチレングリコール	6.0
(7)製造例1のポリウレタン水分散物	5.0(固形分1.0)
(8)製造例2のポリウレタン水分散物	10.0(固形分2.0)
(9)非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物(注1)	20.0(固形分3.2)
(10)PEG1500	4.0
(11)モノヤシ油脂肪酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン(注2)	3.0
(12)モノステアリン酸グリセリン	2.0

(13) エチルパラベン	0.1
(14) ブチルパラベン	0.1
(15) トコフェロール	0.01
(16) 香料	0.1
(17) 精製水	残余

計100.0

[0228] (注1) DC9041 (固形分16%) (東レ・ダウコーニング株式会社製)

(注2) NIKKOL TL-10 (日光ケミカルズ株式会社製)

[0229] <製法>

(17)に(6)、(10)、(13)(14)を加え、70℃に加熱調製した。次いで、(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(9)、(11)、(12)、(15)、(16)の油相を70℃に調製した。これを先の水相に加えて、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にして、(7)、(8)を添加した。脱気、ろ過、冷却をして、目的のしわ改善用クリームを得た。

[0230] [実施例2-10]しわ改善用皮膚外用剤(ローションタイプ)

成分	配合量(質量%)
(1) パルミチン酸	2.0
(2) セチルアルコール	1.5
(3) ワセリン	4.0
(4) スクワラン	5.0
(5) グリセロールトリ-2-エチル-ヘキサン酸エステル	2.0
(6) ソルビタンモノオレイン酸エステル	2.0
(7) ジプロピレングリコール	5.0
(8) PEG1500	3.0
(9) 製造例1のポリウレタン水分散物	2.0(固形分0.4)
(10) 製造例2のポリウレタン水分散物	8.0(固形分1.6)
(11) 非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物(注1)	30.0(固形分1.8)
(12) トリエタノールアミン	1.0
(13) メチルパラベン	0.1

(14)フェノキシエタノール	0. 1
----------------	------

(15)香料	0. 1
--------	------

(16)精製水	残余
---------	----

合計	100. 0
----	--------

[0231] (注1)GRANSIL GCM-5(固形分約6%)(GRANT社製)

[0232] <製法>

(16)に(7)、(8)、(13)、(14)を加え、70℃に加熱調製した。(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(11)、(15)の油相を70℃に調製した。この油相を先に調製した水相に加え、予備乳化を行った。次いで、(12)を加え、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にした後、(9)、(10)を添加して、目的のしわ改善用ローションを得た。

[0233] [実施例2-11]しわ改善用皮膚外用剤(クリームタイプ)

成分	配合量(質量%)
(1)ベヘニルアルコール	1. 0
(2)バチルアルコール	2. 0
(3)水添ポリイソブテン	4. 0
(4)流動パラフィン	9. 0
(5)デカメチルシクロペンタシロキサン	10. 0
(6)1, 3-ブチレングリコール	3. 0
(7)グリセリン	5. 0
(8)製造例1のポリウレタン水分散物	5. 0(固形分1. 0)
(9)製造例2のポリウレタン水分散物	10. 0(固形分2. 0)
(10)非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物(注1)	20. 0(固形分3. 0)
(11)PEG20000	4. 0
(12)自己乳化型モノステアリン酸グリセリン(注2)	3. 0
(13)モノステアリン酸グリセリン	2. 0
(14)エチルパラベン	0. 1
(15)ブチルパラベン	0. 1
(16)トコフェロール	0. 01

(17)香料	0. 1
(18)精製水	残余
合計100. 0	

[0234] <製法>

(18)に(6)、(7)、(11)、(14)(15)を加え、70℃に加熱調製した。次いで、(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(10)、(12)、(13)、(16)、(17)の油相を70℃に調製した。これを先の水相に加えて、ホモキサーにて乳化粒子を均一にして、(8)、(9)を添加した。脱気、ろ過、冷却をして、目的のしわ改善用クリームを得た。

[0235] (注1)GRANSIL ININ(固形分約15%)(GRANT社製)

(注2)NIKKOL MGS-ASE(日光ケミカルズ株式会社製)

[0236] [実施例2-12]しわ改善用皮膚外用剤(ローションタイプ)

成分	配合量(質量%)
(1)パルミチン酸	2. 0
(2)セチルアルコール	1. 5
(3)ワセリン	4. 0
(4)スクワラン	5. 0
(5)グリセロールトリ2-エチルヘキサン酸エステル	2. 0
(6)ソルビタンモノオレイン酸エステル	2. 0
(7)ジプロピレングリコール	5. 0
(8)PEG1500	3. 0
(9)製造例1のポリウレタン水分散物	2. 0(固形分0. 4)
(10)製造例2のポリウレタン水分散物	8. 0(固形分1. 6)
(11)非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物(注1)	30. 0(固形分1. 5)
(12)トリエタノールアミン	1. 0
(13)メチルパラベン	0. 1
(14)フェノキシエタノール	0. 1
(15)香料	0. 1
(16)精製水	残余

合計100. 0

[0237] (注1)KSG-44(固形分約5%)(信越化学工業株式会社製)

[0238] <製法>

(16)に(7)、(8)、(13)、(14)を加え、70℃に加熱調製した。(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(11)、(15)の油相を70℃に調製した。この油相を先に調製した水相に加え、予備乳化を行った。次いで、(12)を加え、ホモキサーにて乳化粒子を均一にした後、(9)、(10)を添加して、目的のしわ改善用ローションを得た。

[0239] [実施例2-13]しわ改善用皮膚外用剤(ジェルタイプ)

成分	配合量(質量%)
(1) ポリアクリル酸ナトリウム／2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMP S)共重合体(注1)	2. 1(有効分0. 79)
(2) 製造例1のポリウレタン水分散物	2. 0(固形分0. 4)
(3) 製造例2のポリウレタン水分散物	8. 0(固形分1. 6)
(4) 非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物(注2)	30. 0(固形分1. 5)
(5) トリエタノールアミン	1. 0
(6) メチルパラベン	0. 1
(7) フェノキシエタノール	0. 1
(8) 香料	0. 1
(9) 精製水	残余
(10) グリセリン	5. 0
(11) 1, 3-ブチレングリコール	3. 0

合計100. 0

[0240] (注1)SIMULGEL EG(有効分37. 5%)(セピック社製)

(注2)KSG-15(固形分約5%)(信越化学工業株式会社製)

[0241] <製法>

(9)に(1)、(5)、(6)、(7)、(10)、(11)を加え、これに(4)と(8)の混合物を加え、ホモキサーにて均一に分散する。次いで、(2)、(3)を添加して、目的のしわ改善用ジェルを得た。

[0242] [実施例2-14]しわ改善用皮膚外用剤(クリームタイプ)

成分	配合量(質量%)
(1)ベヘニルアルコール	2.0
(2)ステアリルアルコール	3.0
(3)パルミチン酸オクチル	3.0
(4) α -オレフィンオリゴマー	5.0
(5)ジメチルポリシロキサン(6mPa・s)	10.0
(6)1,3-ブチレングリコール	3.0
(7)グリセリン	5.0
(8)製造例1のポリウレタン水分散物	5.0(固形分1.0)
(9)製造例2のポリウレタン水分散物	10.0(固形分2.0)
(10)非乳化性架橋型シリコーンの膨潤物(注1)	20.0(固形分5.0)
(11)PEG20000	4.0
(12)モノヤシ油脂肪酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン(注2)	3.0
(13)モノステアリン酸グリセリン	2.0
(14)エチルパラベン	0.1
(15)ブチルパラベン	0.1
(16)トコフェロール	0.01
(17)香料	0.1
(18)精製水	残余
合計100.0	

[0243] (注1)KSG-16(固形分約25%)(信越化学工業株式会社製)

(注2)NIKKOL TL-10(日光ケミカルズ株式会社製)

[0244] <製法>

(18)に(6)、(7)、(11)、(14)(15)を加え、70℃に加熱調製した。次いで、(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(10)、(12)、(13)、(16)、(17)の油相を70℃に調製した。これを先の水相に加えて、ホモミキサーにて乳化粒子を均一にして、(8)、(9)を添

加した。脱気、ろ過、冷却をして、目的のしわ改善用クリームを得た。

請求の範囲

- [1] 水に不溶性の皮膜形成性のポリマーが水に分散されたポリマー水分散物を含有する皮膚外用剤であって、前記皮膜形成性ポリマーの主成分が、成膜収縮率が20%以下のポリウレタン及び成膜収縮率が20%以下のアクリル系ポリマーであることを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤。
- [2] ポリウレタンが、イソシアネート化合物と、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとを含むジオール化合物とを反応させて得られるポリウレタンである請求項1記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [3] イソシアネート化合物として、イソホロンジイソシアネートを含むことを特徴とする請求項2記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [4] ポリエーテルジオールがポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートジオールがポリヘキサメチレンカーボネートジオール、カルボキシル基含有アルキレンジオールがジメチロールプロピオン酸及び／又はジメチロールブタン酸である請求項2又は3記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [5] アクリル系ポリマーが、アクリル酸エチルを主成分とするモノマーの重合体である請求項1乃至4のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [6] アクリル系ポリマー水分散物中に、スルホン化ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [7] ポリウレタンの皮膜強度が $300\sim 700\text{kg}/\text{cm}^2$ 、アクリル系ポリマーの皮膜強度が $0.1\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ である請求項1乃至6のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [8] ポリウレタンの皮膜伸度が $200\sim 500\%$ 、アクリル系ポリマーの皮膜伸度が $500\sim 2000\%$ である請求項1乃至7のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [9] ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が $10\sim 300\text{nm}$ 、アクリル系ポリマー水分散物中のアクリル系ポリマーの平均粒径が $100\sim 600\text{nm}$ である請求項1乃至8のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [10] ポリウレタン水分散物中のポリウレタンが、平均粒径 $20\sim 60\text{nm}$ と平均粒径 $150\sim 200\text{nm}$ の混合物である請求項1乃至9のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外

用剤。

- [11] ポリウレタンを皮膚外用剤全量中1〜10質量%及びアクリル系ポリマーを皮膚外用剤全量中1〜20質量%含有することを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [12] さらに、鱗片状シリカを含有することを特徴とする請求項1乃至11のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [13] (a)非乳化性架橋型シリコーンと、(b)成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを主成分として含む成膜収縮率が20%以下の皮膜形成性ポリマー、(c)液状油分、(d)水を含有することを特徴とするしわ改善用皮膚外用剤。
- [14] (a)非乳化性架橋型シリコーンが、メチルハイドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー、部分長鎖アルキル化メチルハイドロジェンポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとの反応によるクロスポリマー及びメチルハイドロジェンポリシロキサンとアルケンとの反応によるクロスポリマーからなる群より選択される1種又は2種以上である請求項13記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [15] 部分長鎖アルキル化メチルハイドロジェンポリシロキサンの長鎖アルキルの炭素数が10〜14である請求項14記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [16] 非乳化性架橋型シリコーンが、液状油分で膨潤された膨潤物で配合される請求項13乃至15のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [17] ポリウレタンが、イソシアネート化合物と、ポリエーテルジオールとポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有アルキレンジオールとを含むジオール化合物とを反応させて得られるポリウレタンである請求項13乃至16のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [18] イソシアネート化合物として、イソホロンジイソシアネートを含むことを特徴とする請求項17記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [19] ポリエーテルジオールがポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートジオールがポリヘキサメチレンカーボネートジオール、カルボキシル基含有アルキレンジオールがジメチロールプロピオン酸及び／又はジメチロールブタン酸である請求項17又は18記載のしわ改善用皮膚外用剤。

- [20] ポリウレタンの皮膜強度が $300\sim 700\text{kg}/\text{cm}^2$ である請求項13乃至19のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [21] ポリウレタンの皮膜伸度が $200\sim 500\%$ である請求項13乃至20のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [22] 成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを主成分として含む成膜収縮率が20%以下の皮膜形成性ポリマーが、水分散物で配合される請求項13乃至21のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [23] ポリウレタン水分散物中のポリウレタンの平均粒径が $10\sim 300\text{nm}$ である請求項22に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [24] ポリウレタン水分散物中のポリウレタンが、平均粒径 $20\sim 60\text{nm}$ と平均粒径 $150\sim 200\text{nm}$ の混合物である請求項22又は23に記載のしわ改善用皮膚外用剤。
- [25] 非乳化性架橋型シリコーンを皮膚外用剤全量中0.5～5.0質量%及び成膜収縮率が20%以下のポリウレタンを皮膚外用剤全量中0.1～10.0質量%含有することを特徴とする請求項13乃至24のいずれか一項に記載のしわ改善用皮膚外用剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61K7/48, A61K7/00, C08L75/04, C08G18/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61K7/48, A61K7/00, C08L75/04, C08G18/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-507396 A (L'Oreal), 29 June, 1999 (29.06.99), Claims & AT 175109 T & BR 9707855 A & CA 2199053 A1 & CN 1212617 A & DE 69700082 T & EP 0793957 B1 & ES 2129998 T & FR 2745494 B1 & JP 2004-043500 A & PL 328600 A1 & US 6010686 A & WO 97/32566 A1	1-11 12-25
Y	JP 06-087720 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 29 March, 1994 (29.03.94), Abstract (Family: none)	12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2005 (11.04.05)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000332

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-294510 A (Avon Products, Inc.), 23 October, 2001 (23.10.01), Claims 1, 14, 15, 17, 19 & AU 774676 B2 & AU 4004601 A1 & BR 008214 A & BR 0008214 A & BR 0109074 A & CA 2341120 A1 & CA 2364300 A1 & CA 2397183 A1 & CA 2413919 A1 & CN 1364073 A & CN 1411360 A & EP 1136064 A2 & EP 1152731 A1 & EP 1261314 A1 & EP 1265583 A1 & JP 2003-516950 A & MXPA 02008725 A & PL 349174 A1 & US 2002/006383 A1	13-22, 25 13-25
A	JP 2003-321326 A (L'Oreal), 11 November, 2003 (11.11.03), & AT 280568 A & DE 60300114 D & EP 1352626 A1 & FR 2838343 A1 & US 2003/215476 A1	1-25
A	JP 11-504949 A (L'Oreal), 11 May, 1999 (11.05.99), & AU 5770298 A & EP 0944381 A1 & FR 2758084 B1 & WO 98/29092 A1	1-25
E, A	JP 2004-161771 A (L'Oreal), 10 June, 2004 (10.06.04), & EP 1419763 A1 & FR 2846884 A1 & US 2004/136937 A1	1-25
E, A	JP 2004-168667 A (Dokai Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 June, 2004 (17.06.04), (Family: none)	12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ A61K 7/48, A61K 7/00, C08L 75/04, C08G 18/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ A61K 7/48, A61K 7/00, C08L 75/04, C08G 18/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-507396 A (ロレアル) 1999. 06. 29, 特許請求の範囲等参照 & AT 175109 T & BR 9707855 A & CA 2199053 A1 & CN 1212617 A & DE 69700082 T & EP 0793957 B1 & ES 2129998 T & FR 2745494 B1 & JP 2004-043500 A & PL 328600 A1 & US 6010686 A & WO 97/32566 A1	1-11 12-25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 04. 2005

国際調査報告の発送日

10. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榊原 貴子

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

4C

9444

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 06-087720 A (日本板硝子株式会社) 1994. 03. 29, 要約等参照 (ファミリーなし)	12
X Y	JP 2001-294510 A (エイボン プロダクツ インコーポレーテッド) 2001. 10. 23, 請求項 1、14、15、17、19等参照 & AU 774676 B2 & AU 4004601 A & BR 0008214 A & BR 0008214 A & BR 0109074 A & CA 2341120 A1 & CA 2364300 A1 & CA 2397183 A1 & CA 2413919 A1 & CN 1364073 A & CN 1411360 A & EP 1136064 A2 & EP 1152731 A1 & EP 1261314 A1 & EP 1265583 A1 & JP 2003-516950 A & MXPA 02008725 A & PL 349174 A1 & US 2002/006383 A1	13-22, 25 13-25
A	JP 2003-321326 A (ロレアル) 2003. 11. 11 & AT 280568 A & DE 60300114 D & EP 1352626 A1 & FR 2838343 A1 & US 2003/215476 A1	1-25
A	JP 11-504949 A (ロレアル) 1999. 05. 11 & AU 5770298 A & EP 0944381 A1 & FR 2758084 B1 & WO 98/29092 A1	1-25
E, A	JP 2004-161771 A (ロレアル) 2004. 06. 10 & EP 1419763 A1 & FR 2846884 A1 & US 2004/136937 A1	1-25
E, A	JP 2004-168667 A (洞海化学工業株式会社) 2004. 06. 17 (ファミリーなし)	12